Präparative Darstellung, spektrometrische Untersuchung und Bestimmung des elektrochemischen Transportverhaltens von Uran (IV) in wäßrigen Systemen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Wolfgang Günter Schwarzer
aus Berlin

1985

UNIV.
LEIDEN
INST.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549619_0045

Präparative Darstellung, spektrometrische Untersuchung und Bestimmung des elektrochemischen Transportverhaltens von Uran (IV) in wäßrigen Systemen

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Wolfgang Günter Schwarzer
aus Berlin

1.Gutachter: Prof. Dr.-Ing. G.Marx

2.Gutachter: Prof. Dr. B.Kanellakopulos

Tag der mündlichen Prüfung: 06.02.1985

Inhaltsverzeichnis

0	Verzeichnis der verwendeten Symbole	7
1	Einleitung und Problemstellung	9
2	Schutzmaßnahmen	15
3	Experimentelle Einzelheiten	17
3.1	Die verwendeten Substanzen	17
3.2	Herstellung der Uran-(IV)-Lösungen	18
3.2.1	Die Elektroreduktion	18
3.2.2	Andere Herstellungsverfahren	23
3.2.2.1	Der Anionenaustausch	23
3.2.2.2	Die Salzakkumulation	24
3.2.2.3	Die Photoreduktion	25
4	Analytik	27
4.1	Bestimmung der Urankonzentration	27
4.1.1	Spektroskopie	27
4.1.2	Cerimetrie	28
4.1.3	Komplexometrie	29
4.2	Säurebestimmung	30
5	Absorptionsspektroskopie im ultravioletten, sichtbaren und nahen Infrarotbereich	31
5.1	Das Lambert - Beersche Gesetz	32
5.2	Der Isosbestische Punkt	34
5.3	Die Absorptionsspektren der Metallkomplexe	35
5.4	Auswahlregeln und Termschema	37
5.5	Absorptionsspektren von Uran-(IV)-Verbindungen aus theoretischer Sicht	38
5.6	Die Spektralphotometer	40

5.7	Absorptionsspektren der hergestellten Uranverbindungen	41
5.7.1	Time-drive-Aufnahmen	50
5.7.2	Zeitabhängige Spekrenaufnahme	52
5.8	Schlußfolgerungen aus den Absorptionsspektren	56
6	Die elektrische Leitfähigkeit	57
6.1	Theoretische Grundlagen der elektrischen Leitfähigkeit in Elektrolytlösungen	57
6.2	Qualitative Betrachtung der Leitfähigkeitsgleichung der Debye-Hückel-Onsager-Theorie	60
6.3	Theoretische Weiterentwicklung der Leitfähigkeitsgleichungen auf der Basis der DHO-Theorie	64
6.4	Die Leitfähigkeit in Elektrolytmischungen	66
6.5	Die Mischungsregel für nichtassoziierte Elektrolyte	67
6.6	Die Näherungslösung der Mischungsregel nach Bischoff	69
6.7	Die Leitfähigkeitsgleichung für Elektrolytgemische nach Lee und Wheaton	70
6.8	Theorie der Leitfähigkeitsmessung	73
6.9	Theoretische Bestimmung der Zellkonstanten der Leitfähigkeitsmeßzelle	74
6.10	Theorie der Überführungszahlen	75
6.10.1	Die Hittorfsche Überführungszahl	75
6.10.2	Die Komponentenüberführungszahl	76
6.11	Die Leitfähigkeitsmessung	80
6.11.1	Der Thermostat	80
6.11.2	Die Meßzelle	82
6.11.3	Die Meßbrücke	84

6.12	Auswertung der Leitfähigkeits-meßergebnisse	85
6.12.1	Numerische Bestimmung der Leit-fähigkeit im Standardsystem	90
6.13	Bestimmung der Leitfähigkeit von Urantetranitrat in praxisrelevanten Salz-Säure-Verhältnissen	93
7	Diffusion	100
7.1	Die Ultrazentrifuge	100
7.1.1	Die analytische Ultrazentrifugen-meßzelle	102
7.2	Diffusionsmessungen	107
7.2.1	Theoretische Grundlagen	107
7.3	Die Schlierenoptik	114
7.3.1	Messungen mit Hilfe der Schlieren-optik	114
7.3.2	Auswertungsprinzip von Schlieren-aufnahmen	116
7.4	Die Absorptionsoptik	120
7.4.1	Messungen mit Hilfe der Absorptions-optik	120
7.4.2	Auswertungsprinzip von Absorptions-aufnahmen	121
7.5	Meßwerte und Diskussion der Diffusionsmessungen	126
8	Fehlerbetrachtung	141
9	Zusammenfassung und Diskussion der Meßergebnisse	142
10	Literaturverzeichnis	149
	Lebenslauf	158

Verzeichnis der verwendeten Symbole

A	Extinktion (absorbance)
a	distance of closest approach
$\tilde{a}$	ion - ion - distance
C	Zellkonstante
c	molare Konzentration
$\tilde{c}$	Äquivalentkonzentration
$\tilde{c}_{I,II}$	ionale Äquivalentkonzentration
D_{ii}	Hauptdiffusionskoeffizient
D_{ij}	Kreuzdiffusionskoeffizient
d	Schichtdicke
$\vec{E}$	elektrische Feldstärke
e_o	Elementarladung
F	Faradaykonstante
G	Leitwert
I	Ionenstärke
I'	elektrischer Stromfluß
I'_j	Partialstrom
I_R	Komponentenstrom
I_o	Intensität des Lichtstromes
$\vec{J}_i$	Diffusionsstromdichte des Stoffes i
J_1, $J_{3/2}$	Terme der Leitfähigkeitsgleichungen
k	Boltzmannkonstante
k_j	Reibungskoeffizient
L	Elektrodenabstand
N_A	Avogadrokonstante
n	Brechungsindex
n_e	elektrochemische Wertigkeit
P	Äquivalentanteil eines Elektrolyten in einer Elektrolytmischung
q	Fläche
$\bar{q}$	Elektrodenabstand
R	Abstandsparameter

R'	elektrischer Widerstand
r	Radius
S_1	elektrophoretischer Term
S_2	Relaxationsterm
T	Transmission (transmittance)
T_R	Komponentenüberführungszahl
t	Zeit
t_j	Überführungszahl der Ionenart j
u_j	Ionenbeweglichkeit der Ionenart j
u_R	Komponentenbeweglichkeit
v_j	Geschwindigkeit des Ions der Sorte j
v_R	Komponentengeschwindigkeit
W	Isokonzentrationspunkt
x	Ortskoordinate
z_j	Ladungszahl der Ionenart j
α	Dissoziationsgrad
ε	molarer Extinktionskoeffizient
ε'	relative Dielektrizitätskonstante
η	Viskosität
κ	spezifische Leitfähigkeit
$\tilde{\kappa}$	reziproker Radius der Ionenwolke
Λ	Äquivalentleitfähigkeit
Λ^o	Äquivalentleitfähigkeit bei der Ionenstärke I→0
Λ_c	molare Leitfähigkeit
$\Lambda^{\tilde{e}}$	Äquivalentleitfähigkeit nach Mac Innes
λ	Wellenlänge
λ_j^o	Einzelionenleitfähigkeit der Teilchensorte j bei der Ionenstärke I→0
λ_j	Einzelionenleitfähigkeit der Teilchensorte j
λ_R	Komponentenleitfähigkeit
ν	Dissoziationszahl

1 Einleitung und Problemstellung

In den letzten Jahren ist die technische Nutzbarmachung der Kernenergie immer weiter vorangeschritten; im Zuge dieser Entwicklung vergrößert sich ihr Anteil an der Erzeugung elektrischer Energie ständig; 1974 betrug er nur 3%, 1980 bereits 12% und 1982 war er auf 21% gestiegen /1,2/. In der Öffentlichkeit wird die friedliche Nutzung der Kernenergie oft nur in direktem Zusammenhang mit der Elektrizitätserzeugung gesehen. Die Kernenergie ermöglicht jedoch auch die Erzeugung von Wärme, die als industrielle Prozeßwärme oder zur Raumheizung verwendet werden kann. Weiterhin bietet die "Nukleare Wärme" auf ihren verschiedenen Temperaturniveaus die Möglichkeit zur Erzeugung von Wasserstoff aus Wasser oder fossilen Primärenergieträgern sowie die Bereitstellung von synthetischem Erdgas bzw. höheren Kohlenwasserstoffen durch Kohlevergasung oder Ölspaltung. In Anbetracht der zunehmenden Verknappung der fossilen Energieträger sollten diese verstärkt als Rohstoff für die Chemie und nicht als Brennstoffe verwendet werden, so daß es keine langfristige, realistische Energieplanung ohne die Kernenergie geben kann.

Die sichere Gewährleistung der Entsorgung der Kernkraftwerke ist eine der unabdingbaren Voraussetzungen für die weitere friedliche Nutzung und den Ausbau der Kernenergie. Gemäß §9a Abs.1 Atomgesetz wird dem Kernkraftwerksbetreiber die Verpflichtung auferlegt, beim Betrieb anfallende radioaktive Reststoffe, wozu insbesondere die Brennelemente gehören, schadlos zu verwerten oder, falls dies nach dem Stand von Wissenschaft und Technik nicht möglich oder vertretbar ist, als radioaktive Abfälle geordnet zu beseitigen.

Die Wiederaufarbeitung der Brennelemente ist nicht nur eine rechtliche und ökologische Notwendigkeit, sondern auch bei der Einführung der "Schnellen Brüter Technologie" eine ökonomische conditio sine qua non.
Als einziges großtechnisches Wiederaufarbeitungsverfahren für abgebrannte Brennelemente hat sich weltweit der PUREX-Prozeß (Plutonium Uranium Recovery by EXtraction) durchgesetzt. Hierbei werden Uran und Plutonium durch eine Gegenstrom-flüssig, flüssig-Extraktion mit Tributylphosphat (TBP) von den Spaltprodukten und anschließend voneinander getrennt.
Im folgenden soll auf den PUREX-Prozeß näher eingegangen werden, soweit dies für die Problemstellung der vorliegenden Arbeit relevant ist.
Nach der Auflösung des Brennstoffes in halbkonzentrierter Salpetersäure gelangen im ersten Zyklus bei der Koextraktion Uran(VI) und Plutonium(IV,VI) gemeinsam in die organische Phase, während die Spaltprodukte fast quantitativ in der wäßrigen Phase verbleiben. Bei der anschließenden reduktiven Uran-Plutonium-Trennung in der 1B-Kolonne erfolgt die Rückextraktion des Plutoniums als Pu(III) auf Grund des kleineren Verteilungskoeffizienten bevorzugt in die wäßrige Phase, während das Uran als sechswertiges Uranylion im organischen Medium verbleibt /3/. Das bei diesem Reaktionsschritt traditionell verwendete Reduktionsmittel ist Eisen-(II)-sulfamat. Die damit verbundenen Nachteile, nämlich die Einführung prozeßfremder und korrosiver Ionen, die die Abfallmengen erhöhen /4,5/, führten zu zahlreichen Bemühungen, andere Reduktionsmittel zu verwenden. Die einzige bisher technisch realisierte Alternative ist die Anwendung von Uran(IV) als Reduktionsmittel.

Bei plutoniumreichen Brennstoffen muß aber eine erhebliche Vergrößerung des Prozeßvolumens in Kauf genommen werden, weil das 5- bis 10-fache der stöchiometrisch notwendigen Menge an Uran(IV) zur Reduktion des Plutoniums benötigt wird. Die in der bisherigen Prozeßpraxis zugeführte, nur teilweise zu Uran(IV) reduzierte Lösung, sollte durch eine quantitativ Uran(IV), d.h. keinen Restanteil Uran(VI), enthaltende Lösung ersetzt werden. Die Herstellung von Uran-(IV)-Nitratlösungen erweist sich als großes Problem, da sie gegen Luftsauerstoff, Licht und salpetrige Säure unbeständig sind /6/.
Die Alternative zur externen Herstellung und folgenden Einspeisung des Uran(IV) ist die Einführung interner elektrolytischer Verfahren in den Prozeß. Die Uran-Plutonium-Trennung mittels elektrolytischer Reduktion im Extraktionsapparat selbst (in-situ Elektrolyse), EMMA- bzw. ELKE-Prinzip (EMMA = elektrolytischer Mehrstufen-Mischabsetzer; ELKE = elektrolytische Kolonnen-Extraktion) und auch Arbeiten zur kontinuierlichen anodischen Reoxidation (ROXI) des Plutoniums wurden erstmals im Kernforschungszentrum Karlsruhe durchgeführt. Die Hauptvorteile der elektrolytischen Verfahren sind:

1) Minimales Abfallvolumen
2) Minimales Prozeßvolumen
3) Erhaltung der Uran-Isotopenzusammensetzung
4) Erleichterte Prozeßsteuerung
   4a) erhöhte Betriebssicherheit
   4b) erhöhte Anlagenverfügbarkeit
5) Senkung der Betriebskosten
6) Bessere Trennfaktoren

Zur Optimierung der elektrochemischen Verfahren im PUREX-Prozeß ist die Kenntnis der Transportdaten in den Elekrolytlösungen in unmittelbarer Nähe der Elektroden von ausschlaggebender Bedeutung. Im Mittelpunkt des Interesses stehen hierbei die Ionenbeweglichkeiten als physikalisch-chemische Grundgrößen. In Verbindung mit den mit ihnen verknüpften Leitfähigkeiten und Überführungszahlen liefern sie eine Fülle elektrochemischer Daten, wie Grenzleitfähigkeiten, Ionenradien, Solvatationszahlen, die einerseits Aussagen über die praxisrelevanten Elektrolytsysteme gestatten und andererseits auch die theoretische Berechnung von Mixer-Settlern und Siebbodenkolonnen ermöglichen. Die Kenntnis der Diffusionskoeffizienten ist zur Berechnung des Grenzstromes durch die laminare Grenzschicht, die an Elektroden trotz intensiver Rührung stets vorhanden ist, von entscheidender Bedeutung, da dieser Grenzstrom bei Überschuß an Leitelektrolyten diffusionsbedingt ist. Somit stellen die Diffusionskoeffizienten eine weitere unabdingbare Größe für die Optimierung der elektrochemischen Verfahren im Rahmen des PUREX-Prozesses dar.
Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein Verfahren für die Herstellung von Uranlösungen zu entwickeln, in denen das alleinige Vorhandensein der Oxidationsstufe (+4) des Urans gewährleistet war. Hiermit und mit der dadurch ermöglichten Ermittlung der Transportdaten des reinen Uran(IV) in wäßrigen Systemen wurde ein Beitrag zur Optimierung des PUREX-Prozesses und somit zum technologisch relevanten Problem der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen, also im Endeffekt zum Umweltschutz, geleistet.

Zur Bestimmung der Transportdaten des reinen Uran(IV) durften die Lösungen ausschließlich Uran(IV) und das entsprechende Lösungsmittel enthalten, da das Vorhandensein zusätzlicher stabilisierender Substanzen, wie zum Beispiel Hydrazin oder Hydroxylammoniumnitrat, die Meßergebnisse in nicht vorhersagbarer Weise beeinflussen. Als Lösungsmittel war entsprechend dem des PUREX-Prozesses die Salpetersäure zu wählen.
Ein gleichartiges Verfahren war auch für das Uran-(IV)-Perchloratsystem zu entwickeln, um einen Vergleich der Uran-(IV)-Daten vornehmen zu können.
Mit den hergestellten Lösungen sollte die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit und des Diffusionskoeffizienten von Uran(IV) bestimmt werden. Unter Anwendung einer gültigen Leitfähigkeitstheorie waren die Meßergebnisse dann auf ein Standardsystem umzurechnen, um so die Möglichkeit des Vergleiches mit den Daten anderer Actinidsysteme zu erhalten. Aus den errechneten Grenzleitfähigkeiten der betreffenden Ionen waren die Einzelionenbeweglichkeiten und die Überführungszahlen zu ermitteln.
Weiterhin sollte im Uran-Salpetersäure-System die spezifische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von prozeßrelevanten Salz-Säure-Verhältnissen untersucht werden.
Die Möglichkeit, die Methode der Absorptionsspektroskopie auf Probleme der Actinidenchemie anwenden zu können, war für den Arbeitskreis seit langem wünschenswert. Die Erstanschaffung eines Spektrometers, für die das Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) dann schließlich die nötigen finanziellen Mittel zur Verfügung stellte, sowie die Inbetriebnahme und Anpassung an Abteilungsaufgaben sollten das weite Untersuchungsfeld dieses Verfahrens eröffnen.

Als eine Anwendungsmöglichkeit der Absorptionsspektroskopie sollte die Oxidationsstufenbestimmung am Uransystem demonstriert werden.

2 Schutzmaßnahmen

Das zur Gruppe der Actiniden zählende Element Uran ist als überwiegender Alpha-Strahler radiotoxisch. Die äußere Strahlungsexposition durch die Alpha-Strahlung stellt hierbei keine Belastung für den Körper dar, weil die strahlungsempfindlichen Zellschichten der Haut in einer Tiefe von 60µm bis 70µm liegen und die Alpha-Teilchen im Gewebe lediglich eine Reichweite von maximal 30µm besitzen. Die Radiotoxizität kann sich also nur nach Inhalation, oraler Inkorporation oder Resorption aus kontaminierten Verletzungen auswirken. Das auf diese Weise in den Körper gelangte Uran lagert sich in bevorzugten Organen, wie der Niere und den Knochen ab, und schädigt diese als Spätfolge durch degenerative Veränderungen /7,8/. Bemerkenswert ist der Befund von Bernard /9/, daß nach intravenöser Injektion von sechswertigem Uran beim Menschen die Konzentration in Knochen und in der Niere am höchsten war, während vierwertiges Uran vorwiegend im Knochen und in der Leber gefunden wurde.
Die Grenzwerte gemäß der Strahlenschutzverordnung /10/ der Jahres-Aktivitätszufuhr von Uran-238 betragen bei Inhalation $40 s^{-1}$ (entsprechend 3mg, wenn eine Halbwertszeit von $4{,}5\ 10^{9}$ Jahren angenommen wird) und bei Ingestion $1000 s^{-1}$ (entsprechend 80mg).
Da die Freigrenze von Uran-238 auf $3{,}7\ 10^{6} s^{-1}$ (entsprechend 300g) festgelegt worden ist /10/ und die mir zur Verfügung stehende Masse diesen Wert überschritt, wurde im Kontrollbereich der Radiochemischen Abteilung der Freien Universität Berlin gearbeitet.

Zur Radiotoxizität kommt noch die chemische Giftigkeit. Da Uran chemisch toxisch ist und Uran-238 eine sehr niedrige spezifische Aktivität besitzt, ist die Schädigung der Niere infolge der chemischen Toxizität bedeutender /11/ als die Strahlenschädigung des Körpergewebes durch den Eintritt transportierbarer Verbindungen des Urans ins Blut /12/. Die im Körper resorbierten Uranverbindungen wirken als Zellgifte. Sie führen bei Ingestion zu Symptomen wie Magenschmerzen, Erbrechen und Nierenentzündung. Dabei ist die Toxizität der löslichen Verbindungen fünfmal so groß wie die unlöslicher /13/.
Die chemische Giftigkeit des Urans bzw. seiner Verbindungen führt in der "Verordnung über gefährliche Arbeitsstoffe" /14/ zur Festlegung der Maximalen Arbeitsplatzkonzentration (MAK) von 0,05mg/m^3, derjenigen Konzentration eines gas-, dampf- oder staubförmigen Stoffes in der Luft eines Arbeitsraumes, von der erwartet werden kann, daß sie selbst bei täglich achtstündiger Einwirkung im allgemeinen die Gesundheit der im Arbeitsraum Befindlichen nicht schädigt.
Da im Falle der Uransalze keine Staubbildung zu befürchten war, konnten sich die Schutzmaßnahmen auf die Verhinderung der Resorption durch die Haut beschränken. Aus diesem Grund wurde mit Schutzhandschuhen gearbeitet, die bereits beim Verdacht einer Beschädigung sofort gewechselt wurden.

3 Experimentelle Einzelheiten

3.1 Die verwendeten Substanzen

Als Ausgangsstoffe für die herzustellenden Uransalzlösungen wurden das von der Firma Merck angebotene Uranylnitrathexahydrat und das Uranylperchlorathexahydrat der Firma Alfa Products verwendet. Beide Verbindungen zeichnen sich durch ihre mehr oder minder starke Hygroskopizität aus, wodurch sich ein Arbeiten in normaler Luftatmosphäre verbietet. Deshalb fand die Handhabung dieser Substanzen grundsätzlich in einer Glovebox statt, die mit ultrareinem Argon gefüllt und ständig gespült wurde /15/. Somit war eine Veränderung des Kristallwassergehaltes bei der Auswaage zur Lösungsherstellung nicht mehr möglich. Die analytische Reinheit der Substanzen wurde spektroskopisch und komplexometrisch untersucht. Der vom Hersteller zugesicherte p.a.-Charakter konnte voll bestätigt werden.
Die von der Firma Merck in p.a.-Qualität bezogenen Salpetersäuren und Perchlorsäuren wurden grundsätzlich, wie auch das tridestillierte Wasser, mit Argon gespült, um die Reproduzierbarkeit der Lösungen zu gewährleisten. Die Nitritfreiheit der so behandelten Salpetersäure wurde mittels Lunges Reagenz (Sulfanilsäure + α-Naphtylamin) bewiesen .

3.2 Herstellung der Uran-(IV)-Lösungen

3.2.1 Die Elektroreduktion

Als optimale Methode der quantitativen Uran-(IV)-Herstellung hat sich im Rahmen dieser Arbeit das Verfahren der Elektroreduktion herausgestellt.
Die Schwierigkeiten liegen im Arbeiten in salpetersaurer Lösung, einem Medium, in dem bisher eine hundertprozentige Reduktion zu Uran der Oxidationsstufe (+4) ohne Zusatz von Stabilisierungsmitteln nicht gelungen war.
Die elektrolytische Reduktion hat mehrere Kriterien zu erfüllen, um sie für die im Rahmen dieser Arbeit gesetzte Problemstellung zu nutzen:

1) Es darf kein Stabilisierungsmittel zugesetzt werden.
2) Es darf kein Nitrit gebildet werden.
3) Es muß auf den Einsatz einer Bezugselektrode verzichtet werden, da sie durch Ausdiffusion ihres Elektrolyten die zu untersuchende Lösung verunreinigt.
4) Der hundertprozentige Umsatz zu Uran(IV) muß gewährleistet sein.

In den hier entwickelten Verfahren fand als Elektrolysezelle ein Gefäß der Firma Metrohm (EA 880 - T) mit einem Arbeitsvolumen von 100ml Verwendung.
Die zu untersuchende Lösung wurde durch einen an den Thermostatisiermantel des Gefäßes angeschlossenen Umlaufthermostaten (Colora WK 4) auf 298 K temperiert.
Die Wahl der geeigneten Elektroden erforderte eingehende Tests verschiedener Materialien. So konnte bei Verwendung von Silberelektroden nur eine

Reduktionsrate von höchstens 5% Uran(IV) festgestellt werden. Auch zeigte der Einsatz von Hafniumplättchen als Elektroden keine deutliche Zunahme des Uran-(IV)-Anteiles in der Lösung. Erst nach dem Einbau von Platinelektroden bildete sich eine größere Uran-(IV)-Menge (rund 30%). Die Variation der Elektrodenform führte zu dem Schluß, daß die Kathode eine möglichst große Oberfläche besitzen mußte. Schließlich kam als Anode ein Platinplättchen zum Einsatz, während die Kathode aus einem Platinnetz bestand. Die Trennung der beiden Elektrodenräume war als unabdingbar anzusehen und wurde durch eine Glasfritte G4 vollzogen.

Die Vorgabe eines definierten Salz-Säure-Verhältnisses war einer der entscheidenden Parameter zur völligen Reduktion des Uran(VI) zu Uran(IV). Langwierige Reihenversuche führten zu dem Ergebnis, daß die Lösung eine Säurekonzentration von $c(\text{Säure}) = 0{,}5 \text{ mol } l^{-1}$ und eine Salzkonzentration $c(\text{Salz}) = 0{,}1 \text{ mol } l^{-1}$ beinhalten mußte.
Nur unter Einhaltung dieser systemspezifischen Größen war die quantitative Reduktion möglich.
Die Reaktion mußte unter Lichtausschluß und unter Inertgasatmosphäre, also Argon, durchgeführt werden.

Der elektrische Aufbau der Elektrolyseapparatur ist dem Prinzipschaltbild in Abbildung 1 zu entnehmen. Aus einem Spannungskonstanter wurde eine definierte Spannung in das Gesamtsystem eingespeist und mittels des Voltmeters U_{out} registriert. Die an der Elektrolysezelle anliegende Spannung und der dort fließende Strom wurden digital durch die beiden Meßgeräte U_{cell} und I_{cell} angezeigt und gleichzeitig auf einem Zweikanal-x-t-Schreiber aufgezeichnet. Der Spannungskonstanter war ein Gerät der Firma Gossen Typ T4 - K80 R1 . Die Volt- bzw. das Amperemeter stammten

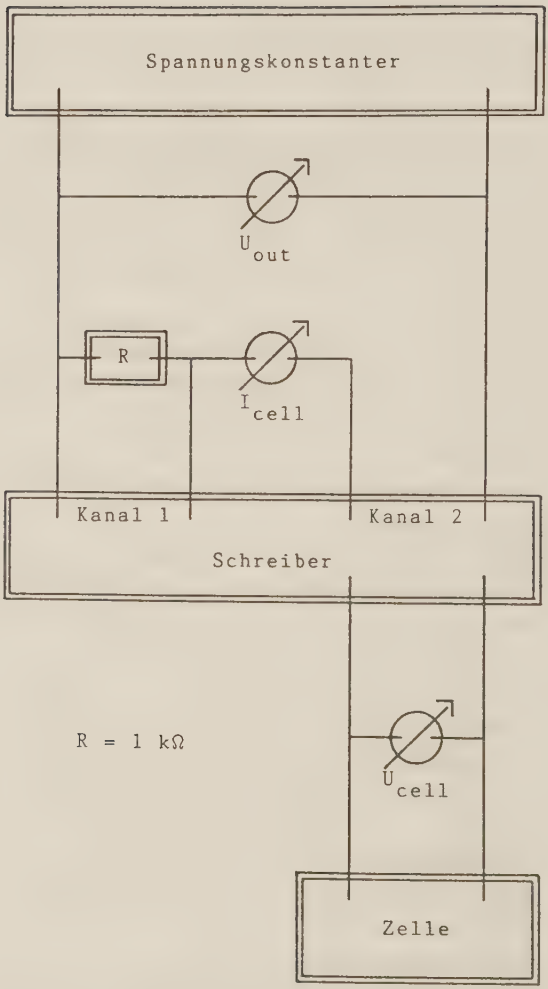


Abb.: 1 Prinzipschaltbild der Elektrolyseapparatur

von Keithley Typ 179. Der x-t-Schreiber war das Kassettenmodell 2021 von Linseis.
Die optimalen Strom-, Spannungsverhältnisse waren empirisch durch Reihenversuche ermittelte Daten. Vorgegeben wurde eine Ausgangsspannung U_{out} = 15,04 V, bei einer sich einstellenden Zellspannung von U_{cell} = 2,23 V und einer Stromstärke von I_{cell} = 12,50 mA für die Dauer von 50 Stunden. Danach mußten folgende Daten gegeben sein : U_{out} = 5,01 V, U_{cell} = 1,98 V, I_{cell} = 2,86 mA für die Dauer von 25 Stunden. Nach dieser Zeit hatte die zu Anfang gelb gefärbte Lösung die charakteristisch grüne Farbe des Uran(IV) angenommen, und die Reduktion war zu 100% erfolgt. Jetzt konnte man die Probennahme für die Experimente vornehmen.
Bei weiterer Beobachtung des Strom-Spannungs-Diagrammes war nach Ablauf von 75 Stunden ein kontinuierlicher Anstieg der Zellspannung bei gleichzeitiger Abnahme des Stromes zu bemerken, was nach 20 Stunden zum numerisch gleichen Wert von 2,46 für beide Zellgrößen führte. Die Analyse bewies, daß in diesem 20 Stundenintervall die Reoxidation zu Uran(VI) langsam begann.
Die genannten Ausgangsspannungen U_{out} hatten eine Toleranzmöglichkeit von $\pm$1%, während die sich einstellenden Zellwerte eine Bandbreite von $\pm$10% vertrugen. Außerhalb dieser Richtwerte war die Reduktion zu Uran(IV) nicht quantitativ.
Die Probennahme für die verschiedenen Experimente mußte den Prinzipien des Umganges in geschlossenen Apparaturen gehorchen, da bei Sauerstoffanwesenheit in der Umgebungsatmosphäre die Oxidation zur Stufe (+6) momentan begann. Dies bedingte das Arbeiten in geschlossenen Kreisläufen, also den Einsatz

von kleinen Pumpen (Fa. LKB, Microperpex Peristaltic Pumpe 2132), um die Lösungen an den gewünschten Analyseort zu bringen.
Außerhalb der Elektrolysezelle, das heißt ohne angelegtes Potential, aber mit den oben genannten Vorsichtsmaßmahmen, war die Stabilität der vierwertigen Uranverbindung für wenigstens 200 Minuten gewährleistet.
Versuche, diese Uran-(IV)-Lösungen zur Kristallisation zu bringen, sind bisher alle gescheitert.

3.2.2 Andere Herstellungsverfahren

Bevor sich die Elektroreduktion als die optimale Methode zur quantitativen Darstellung von Uran(IV) erwiesen hatte, waren die im folgenden skizzierten Uran-(IV)-Herstellungsverfahren ausprobiert, aber aus den an den entsprechenden Stellen gemachten Überlegungen nicht weiterentwickelt worden.

3.2.2.1 Der Anionenaustausch

Dieses Verfahren beruht auf dem Austausch des zum Uran(IV) gehörenden Anions bei Fixierung des Kations auf einem Ionenaustauscher /15/.
Das nach dem in /15/ beschriebenen Verfahren hergestellte UCl_4 wurde auf eine mit Silicagel gefüllte Ionenaustauschersäule gegeben. Mit Hilfe einer Waschlösung wurden die Chloridionen quantitativ desorbiert, und das vierwertige Uran wurde mittels Salpetersäure eluiert. Das nicht lösbare Problem dieser Methode war die Einstellung eines Salz-zu-Säure-Verhältnisses von etwa 1:1. Nach Fixierung einer definierten Uran-(IV)-Menge auf dem Austauscher mußte diese Masse in einem möglichst kleinen, gering konzentrierten Säurevolumen eluiert werden, um die für die Leitfähigkeitsmessungen notwendigen Bedingungen zu schaffen. Trotz Variation der verschiedensten denkbaren Parameter, wie Korngröße des Ionenaustauschers, Säulenform, Elutionsgeschwindigkeit, Temperierung der Säule, Änderung der Säurekonzentration, konnte das gesteckte Ziel nicht erreicht werden. Zwar waren reine Uran-(IV)-Lösungen produziert worden, jedoch mit einer Urankonzentration von $c(\text{Uran}) = 10^{-4}$ mol l^{-1} bei einer Säure von $c(\text{Säure}) = 10^{-2}$ mol l^{-1}. Diese Konzen-

trationsverhältnisse waren für die im Rahmen dieser Arbeit anzustellenden Untersuchungen nicht brauchbar, so daß dieser Verfahrensweg nicht weiter verfolgt worden war.

3.2.2.2 Die Salzakkumulation

Diese Methode basiert auf der Möglichkeit, das gebildete Uran(IV) zu sammeln, um es dann in höherer Salzkonzentration wieder abzugeben.
Als das Elektroreduktionsverfahren noch nicht optimiert worden war, somit keinen hundertprozentigen Uran-(IV)-Gehalt hervorbrachte, wurde das kathodisch gebildete Uran(IV) aus der Elektrolysezelle mittels eines Rohrsystems abgesogen und auf einen Ionenaustauscher gepumpt, wo es sich auf die übliche chromatographische Weise vom restlichen Uran(VI) trennte und auf dem Austauscher anreicherte. Die Uranylfraktion wurde im Kreislauf jeweils erneut der Elektrolyse zugeführt. Der Vorteil gegenüber dem Anionenaustauschverfahren war darin zu sehen, daß keine Auswaschung des Fremdanions stattfinden mußte, was stets zu einer "Verschmierung" der Uranmenge auf dem Austauscher führte und eine optimale Elution verhinderte. Hier konnte sofort im zu untersuchenden Säuremedium gearbeitet werden. Die Akkumulation des Uran(IV) wurde auf den handelsüblichen Austauschern des Dowex- bzw. Amberlitetyps durchgeführt. Sie zeigten sämtlich schlechtere Kapazitätseigenschaften als das als letztes getestete Silicagel. Es stellten sich die zum Anionenaustauschverfahren analogen Desorptionsprobleme ein. Obwohl eine Steigerung des Salz-Säure-Verhältnisses um den Faktor 7 erhalten werden konnte, war dies für die gesteckten Ziele nicht ausreichend.

3.2.2.3 Die Photoreduktion

Das grundlegende Prinzip dieser Methode ist die lichtinduzierte Uranreduktion in alkoholischem Medium.
Die Möglichkeit der methanolischen Reduktion des Uranylions sei durch folgende Gleichungen verdeutlicht:

$$UO_2^{2+} + 2\,e^- + 4\,H^+ \rightleftharpoons U^{4+} + 2\,H_2O \qquad E^o = 0{,}334\ V$$
$$CH_3OH \rightleftharpoons CH_2O + 2\,e^- + 2\,H^+ \qquad E^o = -0{,}19\ V\ /16/$$

$$CH_3OH + UO_2^{2+} + 2\,H^+ \rightleftharpoons CH_2O + U^{4+} + 2\,H_2O$$

Entgegen einem rein stöchiometrischen Ansatzverhältnis ging ich von folgenden Startkonzentrationen aus:
$c(UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O) = 0{,}01\ mol\ l^{-1}$
$c(CH_3OH) = 0{,}015\ mol\ l^{-1}$
$c(HNO_3) = 0{,}025\ mol\ l^{-1}$
Die Begründung hierfür lieferte die Überlegung, daß ein Teil des zugesetzten Methanols bereits durch Licht- und Temperatureinwirkung zersetzt sein könnte und somit ein Überschuß an Alkohol günstig sei. Weiterhin dürfte ein Säureüberschuß Vorteile bringen, da die mögliche Änderung des pH-Wertes minimiert würde, was zu einer Stabilisierung der Oxidationsstufe (+4) führt.
Dieses System begann nicht freiwillig zu reagieren, vielmehr bedurfte es dazu eines Initiators. Dafür wurde eine 250 Watt Halogenlampe verwendet. Das Prinzip der Reaktionsführung lag darin, den entstehenden Aldehyd sofort abzudestillieren und ihn zur Vermeidung von Nebenreaktionen mittels eines Trägergases (Argon) aus dem Reaktionsraum hinauszuspülen.

Nach einer kontinuierlichen Belichtungszeit von 200 Minuten betrug der Uran-(IV)-Gehalt der Lösung nur 2%. Es war zu bedenken, daß zwei gegenläufige Effekte stattfanden, einerseits die die Reaktion auslösende Lichteinwirkung und andererseits die Uran-(IV)-Oxidation unter Bestrahlung. Bei einer Reaktionsdauer von 120 Minuten mit nur zwei Lichtintervallen von je 15 Minuten im Abstand von 45 Minuten erhöhte sich der Umsatz auf maximal 5% Uran(IV). Durch Variation der Zusammensetzung der Startkonzentrationen bis zum Faktor 100 bezüglich Methanol und/oder Salpetersäure und Änderung des Belichtungsverfahrens war versucht worden, die Ausbeute an Uran(IV) zu steigern. Dies war nicht signifikant möglich gewesen.
Auf Grund des unbefriedigenden Umsatzes zu Uran(IV) und der Unsicherheit bezüglich der Lösungsreinheit des Produktes (Restverbleib des Methanols in der Lösung ?!, Vorhandensein von Methanolzersetzungsprodukten ?!), was ja speziell für Leitfähigkeitsmessungen von essentieller Bedeutung war, wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt.

4 Analytik

4.1 Bestimmung der Urankonzentration

Für die Bestimmung des Uran-(IV)-Gehaltes in sauren Lösungen sind die Verfahren der Spektroskopie und der Cerimetrie am bekanntesten und praktikabelsten /3,17,18/. Um den Äquivalenzpunkt der cerimetrischen Titration zu erhalten, wurde die potentiometrische Variante benutzt /19/. Als weitere Methode zur Uranbestimmung kam die Komplexometrie zur Anwendung.

4.1.1 Spektroskopie

Die Spektroskopie im ultravioletten bis nahen Infrarotbereich bietet die Möglichkeit, schnell und exakt zu entscheiden, ob und in welchem Maße die verschiedenen Oxidationsstufen des Urans vorliegen. Durch die ungestörten Uran-(IV)-Banden im Bereich von 520 bis 1300nm ist eine genaue quantitative Aussage über den Uran-(IV)-Gehalt möglich. Auch die Quantifizierung des Uran-(VI)-Anteiles ist durchführbar, wenn man die Peakverschiebung bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Oxidationsstufen berücksichtigt, was noch detaillierter im folgenden Spektroskopiekapitel ausgeführt werden wird.

4.1.2 Cerimetrie

Die Konzentrationsbestimmung des Uran(IV) wurde cerimetrisch mit einer Einstabmeßkette (Pt / KCl $_{3\text{mol}\ l^{-1}}$ / AgCl / Ag), Silber-Silberchlorid-Elektrode, als potentiometrische Titration durchgeführt.
Dazu wurde durch Grobeinwaage von $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ in Schwefelsäure der Konzentration $c(H_2SO_4)$ = 1 mol l^{-1} die zu verwendende Cer-(IV)-Sulfat-Lösung hergestellt. Die genaue Konzentration wurde mit der Natriumoxalatmethode bestimmt.
Der Gehalt der Cerlösung war etwa alle drei Wochen neu zu bestimmen, da eine kontinuierliche, wenn auch geringe Abnahme der Konzentration zu beobachten war.
Bei Arbeiten im perchlorsauren Medium war ein quantitativer Austausch des vom Hersteller in die Meßkette eingefüllten Leitelektrolyten KCl gegen eine Nariumchloridlösung entsprechender Konzentration notwendig. Ein mehrmaliges Spülen und eine erneute Anpassung an das Meßgerät waren unerläßlich. Nach dieser Prozedur war die Meßeinheit wieder problemlos einsetzbar, was häufige Routinetests mit simulierten Lösungen bewiesen.

4.1.3 Komplexometrie

Um neben der Spektroskopie eine zweite, unabhängige Methode für die Uran-(VI)-Bestimmung zu erhalten, kam die indirekte Komplexometrie zur Anwendung /20/. Dazu wird das Uranylkation mit Natriumdithionit reduziert. Durch Zugabe von Ascorbinsäure erreicht man eine Pufferung der Lösung und eine Erhöhung der Löslichkeit des Urans durch Komplexbildung. Sodann führt man eine visuelle, komplexometrische Titration mit EDTA gegen den Indikator Methylthymolblau durch.

Wenn die cerimetrische Bestimmung, die bekanntlich nur Uran der Oxidationsstufe (+4) erfaßt, und die Komplexometrie, die den möglicherweise auch noch vorhandenen Restanteil von Uran(VI) anzeigt, die gleichen quantitativen Ergebnisse liefern, so ist der Schluß zu ziehen, daß die gesamte Uranmenge in der Oxidationsstufe (+4) vorliegt.
Dieses Ergebnis der beiden naßchemischen Methoden kann mit Hilfe der Spektroskopie als einer physikalisch-chemischen Untersuchungsmethode kontrolliert werden.

4.2 Säurebestimmung

Die Säurekonzentration wurde mit einer im pH-Bereich 0,2 bis 2,0 geeichten Glaselektrode ermittelt. Zur Eichung wurden keine DIN-Puffer herangezogen, da sie immer ein größeres pH-Intervall abdecken. Im vorliegenden Fall wurde von einer eingestellten Säure ausgegangen, durch Verdünnen der entsprechende pH-Wert eingestellt und am Instrument abgelesen. Die Richtigkeit der durch die Verdünnung hergestellten Säurestärke war immer durch eine parallellaufende Standard-Säure-Base-Titration zu überprüfen. Mit diesem Verfahren entstand eine aus 22 Einzelpunkten bestehende Kurve für den oben genannten Bereich. Im Rahmen der Eichung fanden natürlich die klassischen Meßelektrodenprobleme wie Salzeffekt und Temperaturdrift ihre Berücksichtigung und Kompensation. Das Verfahren wurde in vierwöchigem Rhythmus immer wiederholt und zeigte, daß die einmal so geeichte Elektrode eine exakte Reproduzierbarkeit der Meßwerte gewährleistete. Zu beachten war, daß bei Arbeiten im perchlorsauren Medium ein Elektrolytaustausch zu erfolgen hatte, und zwar NaCl- gegen KCl-Lösungen der geforderten Konzentration. Eine so umgebaute Glaselektrode sollte mindestens eine Woche bei häufigem Austausch des Elektrolyten und des Umgebungswassers gewässert werden.

5 Absorptionsspektroskopie im ultravioletten, sichtbaren und nahen Infrarotbereich

In Molekül- und Komplexsystemen können Elektronenübergänge hervorgerufen werden, wenn die eingestrahlten Lichtquanten im Energiebereich der ultravioletten (UV) oder sichtbaren (VIS) oder nahen Infrarotstrahlung (NIR) liegen. Bei Zimmertemperatur befinden sich die zur Lichtabsorption befähigten Systeme im Schwingungsgrundzustand. Elektronenbewegungen laufen sehr viel schneller ab als Kernbewegungen (10^{-16} s gegenüber 10^{-13} s), somit ändert sich die Elektronenkonfiguration ohne Kernumordnung (Franck - Condon Prinzip). Durch Energiezufuhr erfolgt der Quantensprung in höhere Schwingungszustände des angeregten Elektronenzustandes. Die Folge ist ein System von variierenden Elektronenübergängen verschiedener Intensität - die Absorptionsbande, bei der auch die Kopplung mit Rotationsübergängen in Betracht gezogen werden muß. Das Absorptionsvermögen ist für das jeweilige Molekülsystem eine charakteristische Eigenschaft, so daß man daraus Informationen über die Anzahl der absorbierenden Teilchen und in gewissem Umfang über ihre Konstitution erhalten kann /21,22/.

5.1 Das Lambert - Beersche Gesetz

Voraussetzung für die Anwendung der Absorptionsspektroskopie ist die Messung der relativen Schwächung der Intensität des Lichtstromes vor (I_o) und nach (I) Passage des absorbierenden Mediums. Das Intensitätsverhältnis wird als Durchlässigkeit oder Transmission (transmittance) T bezeichnet

$$\frac{I}{I_o} = T \qquad (S1)$$

und der negative dekadische Logarithmus von I/I_o als Extinktion (absorbance) A

$$\log \frac{I_o}{I} = A = -\log T \qquad (S2)$$

Bouguer, Lambert und Beer (1729 - 1760 - 1852) erkannten unabhängig voneinander einen Zusammenhang zwischen der Extinktion, der Konzentration und der Schichtdicke der durchstrahlten Probe /23/, was zum in die Literatur eingegangenen Lambert-Beerschen Gesetz führt, das 1857 durch die Absorptionsgleichung von Bunsen und Roscoe bestätigt wurde /24/

$$I = I_o \, 10^{-\varepsilon c d} \qquad (S3)$$

$$A = \varepsilon \, c \, d \qquad (S4)$$

Das Lambert-Beersche Gesetz (S4) besagt, daß die Extinktion proportional zur Konzentration c, zur durchstrahlten Schicht d und zu einem Proportionalitätsfaktor ε ist. ε, der sogenannte molare Extinktionskoeffizient, ist eine wellenlängenabhängige Größe. Das bedeutet, daß dieses Gesetz

nur für monochromatisches Licht seine Gültigkeit besitzt.
Die Bestimmung von I und I_o wird meßtechnisch durch die Anwendung des Doppelstrahlprinzips unter Einsatz einer Referenzküvette gelöst.
Das Lambert-Beersche Gesetz ist für verdünnte Lösungen bei Konzentrationen von 10^{-5} bis 10^{-2} mol l^{-1} im Falle optimaler Meßbedingungen in der Regel streng erfüllt. Wahre Abweichungen treten auf, wenn die absorbierende Verbindung an konzentrationsabhängigen Gleichgewichten beteiligt ist, wie zum Beispiel Dissoziation oder Assoziation, Bildung neuer Verbindungen und Änderung des Solvatationszustandes mit der Konzentration (sog. Mediumeffekt). Scheinbare Abweichungen sind die Folge von unvollkommener Monochromie des erzeugten Lichtes und von Streulichteffekten /25/.
Wenn in einer Lösung verschiedene Molekül- oder Ionenarten vorliegen, deren Absorptionsbanden sich überlagern, so verhalten sich die Extinktionen der Einzelkomponenten additiv, was zu einer Gesamtextinktion bei dieser entsprechenden Wellenlänge führt

$$A = \sum A_i = d(\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2 + ... \varepsilon_i c_i) \qquad (S5)$$

Quantitativ - analytische Probleme lassen sich mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie durch Extinktionsmessungen bei konstanter Wellenlänge lösen (quantitative photometrische Analysen, Time-drive-Aufnahmen).
Bei voller Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes sollte die Ermittlung der Extinktion in Abhängigkeit von der Konzentration, also $A = f(c)$ eine Gerade ergeben.

5.2 Der Isosbestische Punkt

Wenn das absorbierende chemische Teilchen X an einem binären Gleichgewicht (chemische Reaktion, Dissoziation, Assoziation) beteiligt ist, laufen die bei konstanter Ausgangskonzentration, aber verschiedenen Gleichgewichtslagen aufgenommenen Absorptionsspektren durch einen gemeinsamen Punkt, den sogenannten isosbestischen Punkt. Für das Auftreten eines isosbestischen Punktes im Absorptionsspektrum eines Gleichgewichtssystems, z.B. $mX + nY \rightleftharpoons X_mY_n$, müssen zwei grundlegende Voraussetzungen gegeben sein:

1. Das Lambert-Beersche Gesetz besitzt seine volle Gültigkeit für jede absorbierende Gleichgewichtskomponente.
2. Die Absorptionsspektren der Gleichgewichtskomponenten X und X_mY_n überlagern sich, sodaß die Bedingung gilt $\varepsilon_{\lambda(X_mY_n)} = p\,\varepsilon_{\lambda(X)} \neq 0$
   Dabei darf die das Gleichgewicht verschiebende Komponente Y in dem betreffenden Bereich keine Absorption zeigen.

Ist in den Spektren ein isosbestischer Punkt vorhanden, so ist es wahrscheinlich, daß die Reaktion einheitlich abläuft. Schneiden sich die Spektren, ohne durch einen gemeinsamen Punkt zu gehen, läuft die Reaktion nicht einheitlich ab. In diesem Falle müssen vor- bzw. nachgelagerte Nebenreaktionen aufgetreten sein.

5.3 Die Absorptionsspektren der Metallkomplexe

Die Untersuchung der Elektronenanregung durch Lichtquanten im UV-, VIS- und NIR-Bereich kann wichtige strukturspezifische Informationen über die Metallkomplexe liefern. Bestimmend sind hierfür die Lage, die Zahl und die Intensität der Absorptionsbanden. Im Spektrum können verschiedene Arten von Banden auftreten, so zum Beispiel Zentralionenbanden, Ligandenbanden (inner ligand transitions) und Charge-transfer-Banden.
Zahlreiche Komplexverbindungen der Actinidmetalle sind intensiv und vielfältig gefärbt. Man findet Absorptionsbanden mit relativ kleinen logε-Werten in der Größenordnung von 0 bis 2. Hierbei dürfte es sich um Elektronenübergänge innerhalb der f-Orbitale der Zentralionen handeln, die man als f→f - Banden oder Zentralionenbanden bezeichnen kann. Die Erklärung des Auftretens dieser Banden liefert die Kristallfeld- bzw. Ligandenfeld-Theorie. Danach führt die systemspezifische Anordnung der Liganden zu einer Aufspaltung der im freien Actinidion siebenfach entarteten f-Orbitale. Die Größe der Aufspaltung hängt von verschiedenen Faktoren ab: der Geometrie der Ligandenanordnung, der Stärke des Ligandenfeldes und der Art und Wertigkeit des Zentralions. Betrachtet man die oktaedrische Ligandenanordnung, so erfahren die f-Orbitale, die direkt in Richtung der Liganden ausgerichtet sind (T_{1u}-Gruppe), die stärkste Destabilisierung auf Grund der Abstoßung durch die Ligandenladungen . Die f-Elektronen spalten in diesem Feld in einen einfach entarteten A_{2u}-Zustand (f_{xyz}; stabilstes Niveau), einen dreifach entarteten T_{2u}-($f_{x(y^2-z^2)}$, $f_{y(z^2-x^2)}$, $f_{z(x^2-y^2)}$; mittlere Stabilität) und einen dreifach entarteten T_{1u}-Zustand

(f_x3, f_y3, f_z3; geringste Stabilität) auf.
Ein Wechsel der Geometrie führt zu völlig unterschiedlichen Aufspaltungsschemata und somit zu verschiedenen Übergangsmöglichkeiten, was eine signifikante Änderung der Aufspaltungsenergien und folglich auch der Bandenlagenzuordnung hervorruft. Für die wesentlich einfacher zu behandelnden Übergangsmetallkomplexe (d-Elektronen) ist dieses Phänomen des Wechsels der Art der Ligandenkoordination vom beispielsweise oktaedrischen über die möglichen Verzerrungen (Jahn-Teller-Effekt) über das tetragonale zum kubischen System ausführlich untersucht worden /26/. Für die reinen anorganischen Actinidverbindungen herrscht diesbezüglich noch ein großer Datenmangel, sofern es bisher nicht möglich gewesen ist, die Verbindungen in kristalliner Form zu charakterisieren.
Der Einfluß der Ligandenstärke wird im Rahmen der Kristallfeldtheorie berücksichtigt, indem die Liganden in erster Näherung als Punktladungen oder Dipole behandelt werden. Der Wert der Aufspaltungsenergien für einen bestimmten Komplex hängt sowohl von der Größe dieser Ladungen als auch von der Ladung am Metall ab. Danach sollten alle Liganden nach zunehmender effektiver Ladung und damit nach zunehmendem Wert der Aufspaltungsenergie in eine Reihe eingeordnet werden können. Eine derartige spektrochemische Reihe ist in die Literatur als Fajans-Tsuchida-Reihe eingegangen. Eine ähnliche Reihe existiert auch für die Metallionen, wonach die Aufspaltungsenergien mit zunehmender positiver Ladung des Metallions ansteigen.

5.4 Auswahlregeln und Termschema

Angeregte Zustände können die Zahl der möglichen Elektronenübergänge erheblich vergrößern. Als Regel gilt, daß sich bei einem Übergang die Multiplizität, d.h. die Zahl der ungepaarten Elektronen , nicht ändern darf. Es handelt sich dann um die sogenannten spinerlaubten Übergänge. Da zwischen Termen gleicher Multiplizität und gleicher Symmetrie prinzipiell eine Wechselwirkung stattfindet, die zu einer Abstoßung der betreffenden Aufspaltungsterme führt, kann sich ihr Abstand in nicht vorhersagbarer Weise verändern. Neben spinerlaubten Übergängen sind auch spinverbotene Übergänge möglich. Diese Interkombinationsbanden sind in ihrer Intensität hundertmal schwächer und besitzen vergleichsweise geringe Halbwertsbreiten. Ihr Auftreten begründet sich durch die Spin-Bahn-Kopplung.
Für d-Elektronensysteme kann das Verhalten der einzelnen Terme bei wechselnder Ligandenfeldstärke durch einen von Orgel eingeführten Diagrammtyp wiedergegeben werden. Elektronenwechselwirkungen werden bei den Tanabe-Sugano-Diagrammen im sogenannten Racah-Parameter berücksichtigt, in denen für unterschiedliche Ligandenfelder die durch den Racah-Parameter definierten Energien der Terme als Funktion des Quotienten der Aufspaltungsenergie durch eben diesen Parameter dargestellt werden. Weder vergleichbare Orgel- noch Tanabe-Sugano-Diagramme sind für die Actinidsysteme bisher vorhanden, so daß sich die Bandenzuordnung auf eine Vielzahl verschiedener unabhängiger physikochemischer Verfahren stützen muß.

5.5 Absorptionsspektren von Uran-(IV)-Verbindungen aus theoretischer Sicht

Die bekannten Uran-(IV)-Komplexe werden als f^2-System beschrieben. Die Aufspaltungsenergieanalyse ergibt, daß Kristallfeld- und Spin-Bahn-Wechselwirkungen von gleicher Größenordnung sind /27/. Dies bedingt, die Werte der Energieniveaus so zu errechnen, daß sowohl Elektronen- als auch Spin-Bahn- und auch Kristallfeld-Wechselwirkungen Berücksichtigung finden /28/. Diese Berechnungen basieren alle auf der Annahme eines kubischen Kristallfeldes in einem Einkristall bzw. polykristallinen Gemisch /29,30/. Mit einigen Weiterentwicklungen und Korrekturen ergibt sich für eine oktaedrische Symmetrie /31/ analog des Systems Cs_2UCl_6 folgende Termfolge für Uran(IV):
$^3H_4$, $^3F_2$, $^3H_5$, $^3F_3$, $^3F_4$, $^3H_6$, $^3P_0$, $^1D_2$, $^1G_4$, $^3P_1$, $^1I_6$, $^3P_2$.

Unter dieser Annahme läßt sich ein Kristallspektrum von UCl_4 (kristallin) ganz ausgezeichnet zuordnen /32/. Im Vergleich zur theoretischen Analyse der dreiwertigen Lanthanid- und Actinid-Lösungsspektren /33/ zeigt die vollständige Berechnung der Kristallfeldaufspaltungen für Uran-(IV)-Lösungen eine dürftige Übereinstimmung mit dem Experiment. Judd /34,35,36/ versucht dieses Problem mit einem erweiterten Kristallfeldmodell zu lösen, um die stärkeren Wechselwirkungen zwischen den Liganden und den f-Elektronen im Gegensatz zur üblichen Einelektronennäherung berücksichtigen zu können, was jedoch leider zu keiner klaren Verbesserung der Termzuordnung der beobachteten Banden führt. Newman /37/ behauptet, daß die Coulombintegrale der f- und Ligandenorbitale im Falle des Uran(IV) nicht vernachlässigbar sind.

Es herrscht in der Literatur noch eine gewisse Unklarheit bezüglich der Korrelation der Absorptionsbanden mit den Kristallfeldaufspaltungsenergien, besonders dann, wenn es sich um Lösungsspektren handelt. In der vorliegenden Arbeit soll somit darauf verzichtet werden, sich an den Spekulationen der Zuordnung Aufspaltungsterm - Bande zu beteiligen.

5.6 Die Spektralphotometer

In der vorliegenden Arbeit kamen parallel zwei Spektralphotometer zur Anwendung. Einerseits das Beckman Modell UV 5240 und andererseits das Perkin-Elmer Modell 330.
Beim Beckman Modell 5240 handelt es sich um ein registrierendes Zweistrahl-Spektrophotometer für den UV-, VIS-, NIR-Bereich (190-3000 nm) mit Filter-Gitter-Monochromator für den Bereich von 0 bis 3 A. Die Wellenlängengenauigkeit beträgt im UV/VIS - Bereich $\pm$0,5 nm, im NIR-Bereich $\pm$2,5 nm, die Wellenlängenreproduzierbarkeit im UV/VIS-Bereich $\pm$0,1 nm, im NIR-Bereich $\pm$0,5 nm. Das Gerät muß manuell vom NIR- zum UV/VIS-Bereich umgeschaltet werden; es wird ausschließlich im Spalt-Servo-Mode betrieben.

Das Perkin-Elmer Modell 330 ist ein mikroprozessorgesteuertes, registrierendes Zweistrahl-Spektrophotometer der neusten Generation für den Wellenlängenbereich von 187 bis 2500 nm. Es besitzt einen Doppelgittermonochromator und arbeitet im Bereich von -3 bis 4 A. Die Wellenlängengenauigkeit des UV/VIS-Bereiches ist mit $\pm$0,2 nm, die des NIR-Bereiches mit $\pm$1 nm angegeben. Die Wellenlängenreproduzierbarkeit ist mit der Spezifikation des Beckmangerätes identisch. Die Umschaltung NIR zu UV/VIS geschieht vollautomatisch; im NIR-Gebiet wird im Spalt-Servo-Mode gearbeitet, im UV/VIS bei fester Spaltbreite, üblicherweise 2 nm.

5.7 Absorptionsspektren der hergestellten Uranverbindungen

Im Bereich von 300 bis 1300 nm wurden die hier hergestellten Uranverbindungen studiert. Die Grenze von 1300 nm im NIR-Bereich ist durch die im längerwelligen auftretende OH-Bande des wäßrigen Lösungsmittels gegeben, die untere Grenze im UV begründet sich durch die Eigenabsorption der Säuren.
Die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes für eine Säurekonzentration von c(Säure) $\leq$ 0,5 mol l^{-1} bei einer Urankonzentration von c(Uran) $\leq$ 0,15 mol l^{-1} ist bewiesen worden, was auch im Einklang mit Untersuchungen von Schmieder, Kuhn und Ochsenfeld /38/ bei allerdings höheren Säurekonzentrationen steht.

Die Spektren des perchlorsauren wie auch die des salpetersauren Systems zeigen bei gleicher Säurekonzentration identisches Aussehen in dem untersuchten pH-Bereich, so daß eine Komplexbildung der Nitratgruppe ausgeschlossen werden kann. Diese Aussage gilt selbstverständlich nur für den in diesem Rahmen untersuchten Konzentrationsbereich. Für Salpetersäurekonzentrationen von mehr als 1 mol l^{-1} bietet die Literatur eine Vielzahl von Komplexmöglichkeiten /39-44/. Dennoch ist es gesichert, daß das Nitratanion als Komplexligand in die erste Koordinationssphäre nicht eindringen kann, wenn die Säurekonzentration unter 1 mol l^{-1} liegt.
In Abbildung 2 ist das typische Uran-(IV)-Spektrum in wäßrig-saurer Lösung dargestellt. Charakteristisch sind die scharfen Banden bei 1072, 648 und 548 nm. Die weiteren Banden bei 494, 482 und 431 nm sind zwar dem reinen Uran der Oxidationsstufe (+4) zuzuordnen, können jedoch durch das Auftreten der Oxidationsstufe (+6) gestört werden; was im folgenden noch diskutiert werden wird.

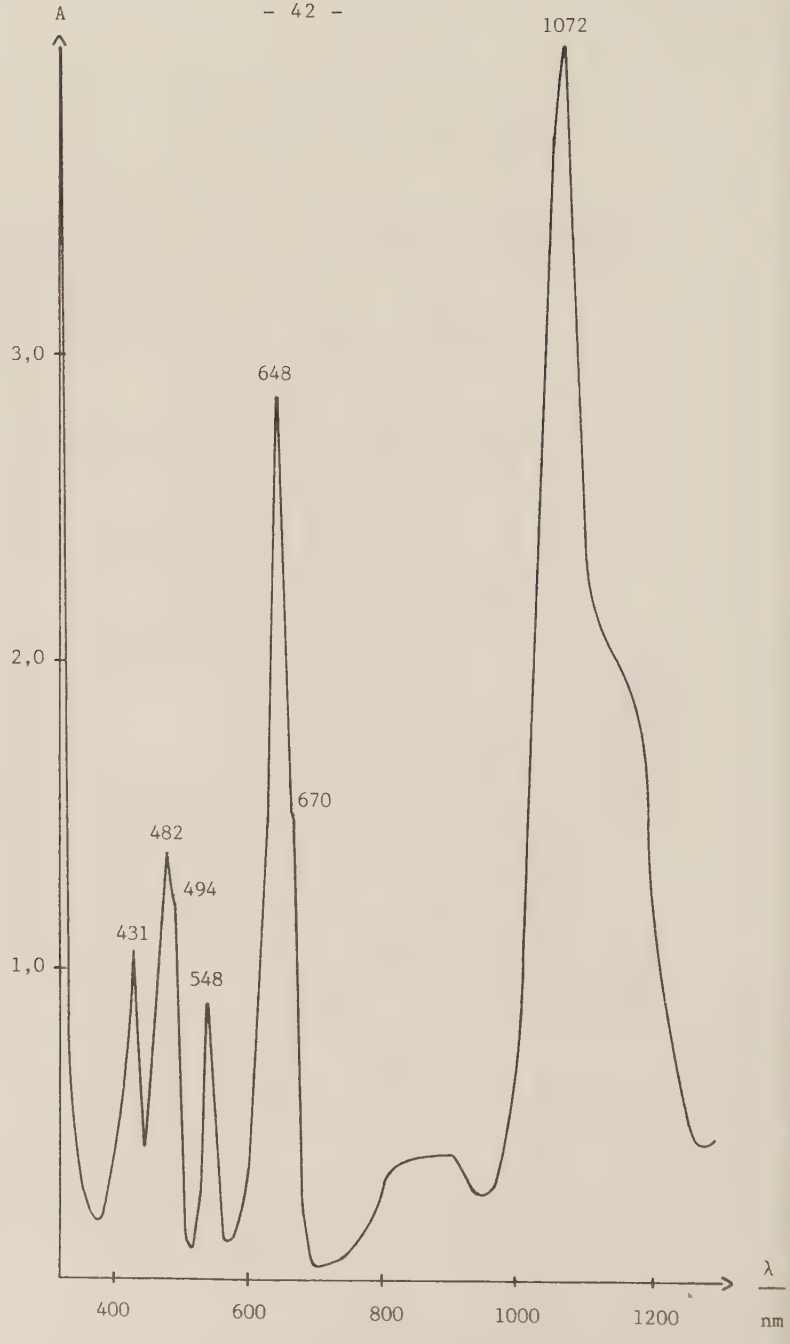


Abb.: 2 Absorptionsspektrum von Uran(IV)

$c(U(IV)) = 0{,}12 \text{ mol } l^{-1}$, $c(HNO_3) = 0{,}50 \text{ mol } l^{-1}$

Die Abbildung 3 zeigt die Absorptionskurve einer Urantetranitratlösung mit den in Tabelle 1 aufgeführten molaren Extinktionskoeffizienten der Hauptbandenmaxima.
Diese hier gefundene Spektrenform wird in der Literatur dem System $U(H_2O)_n^{4+}$ zugeordnet, wobei n = 6 bis 8 betragen soll, neuerdings wird sogar eine Koordination von n = 9 diskutiert /45-50/. Die Möglichkeit der Bildung von $U(OH)^{3+}$ im pH-Bereich von 1 bis 3 wird von Kraus und Nelson /45/ diskutiert. Der Versuch, diese Ionenspecies spektroskopisch zu charakterisieren, ist bisher über das Stadium der Spekulation und der computergestützten Simulation nicht hinausgekommen /51/, so daß nur die theoretische Möglichkeit der Bildung dieser Ionenart in Rechnung gestellt werden könnte. Als gesichert kann gelten, was auch durch eigene Messungen bestätigt worden ist, daß sich bei pH-Erhöhung gen 7 die sehr langsame Bildung eines Polymers einstellt, analog zum Plutonium(IV); ein Effekt, der bereits grob von Kraus und Nelson angedeutet wurde. Die Nichtbildung einer UO^{2+}-Species kann als gesichert angesehen werden /52/.
Somit ist es vertretbar, nur das Vorhandensein der Species $U^{4+}(aq)$ anzunehmen.
Im zum Uran(IV) analogen Bereich sind die Lösungsspektren von Uranylnitrat in Salpetersäure und Uranylperchlorat in Perchlorsäure aufgenommen worden.
Wie auch beim Uran-(IV)-Spektrum ergaben sich bei einer Säurekonzentration von $c(Säure) \leq 0{,}5\ mol\ l^{-1}$ und einer Salzkonzentration $c(Uran) \leq 0{,}15\ mol\ l^{-1}$ keinerlei Abweichungen bezüglich der Linearitätsforderung des Lambert-Beerschen Gesetzes für A = f(c). Die Identität der Spektren im salpetersauren wie auch im perchlorsauren System bei gleichen Rahmenbedingungen ist gegeben. Sowohl die durch Feststoff-

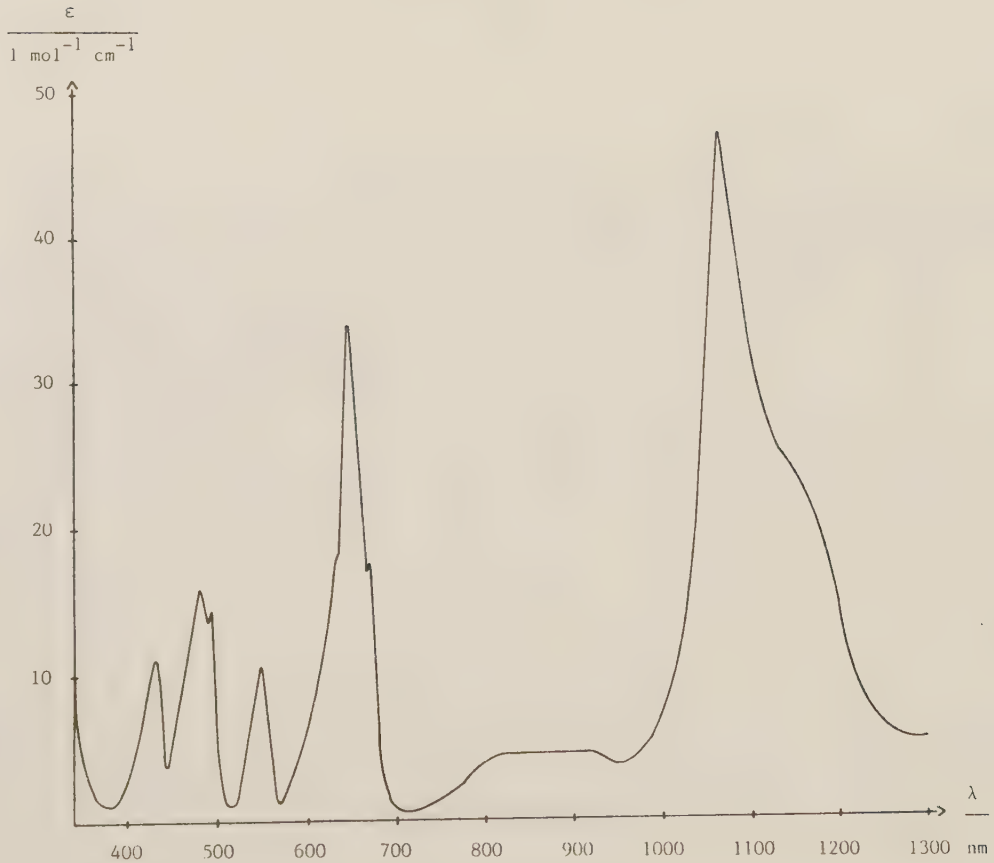


Abb.: 3 Absorptionskurve von Urantetranitratlösung

$c(U(IV)) = 0{,}06$ mol l^{-1} , $c(HNO_3) = 0{,}50$ mol l^{-1}

Tabelle 1 zu Abbildung 3

Molarer Extinktionskoeffizient der Hauptbandenmaxima im Spektrum von $U^{4+}(aq)$ in 0,5 mol l^{-1} HNO_3

λ / nm	ε / 1 mol^{-1} cm^{-1}
1072	46,9
670	17,4
648	33,8
548	10,6
494	14,5
482	15,8
431	10,3

Spektrometerparameter:		
	Response	1
	Servogain	1
	Slit	2 nm
	Scanspeed	60 nm min^{-1}
	Chartformat	10 nm cm^{-1}
	Backgroundcorrection	active

einwaage simulierbaren Lösungsspektren als auch die durch Oxidation der Uran-(IV)-Lösungen entstandenen Uranylspektren zeigen gleiche Banden.
Abbildung 4 dokumentiert das typische Uran-(VI)-Lösungsspektrum mit seinem charakteristischen Peaktriplett bei 426, 415 und 402 nm. Auf die beiden Peaks bei 483 und 468 nm, die zweifellos zum Uran-(VI)-System gehören, muß noch bei der Diskussion der Oxidation von Uran-(IV)-Lösungen eingegangen werden, auch wenn ihre molaren Extinktionskoeffizienten sehr kleine Werte annehmen.
Die Absorptionskurve einer Uranylnitratlösung wird durch Abbildung 5 veranschaulicht. Tabelle 2 beinhaltet die molaren Extinktionskoeffizienten der für das U^{6+}(aq)-System relevanten Banden.

Abb.: 4 Absorptionsspektrum von Uran(VI)

$c(U(VI)) = 0{,}12$ mol l^{-1}, $c(HNO_3) = 0{,}50$ mol l^{-1}

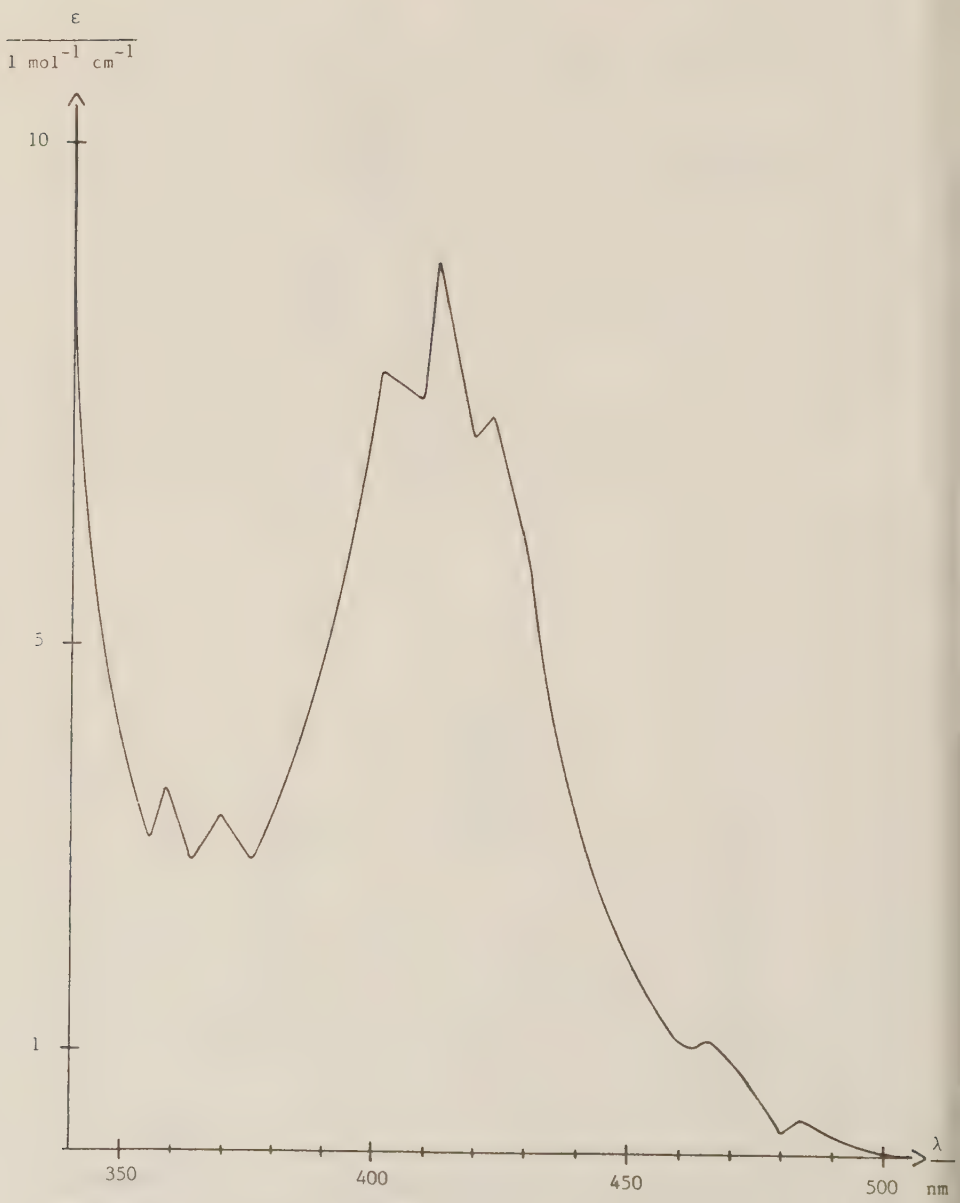


Abb.: 5 Absorptionskurve von Uranylnitratlösung

$c(U(VI) = 0{,}12 \text{ mol } l^{-1}$, $c(HNO_3) = 0{,}50 \text{ mol } l^{-1}$

Tabelle 2 zu Abbildung 5

Molarer Extinktionskoeffizient der Banden im Spektrum von $U^{6+}(aq)$ in 0,5 mol l^{-1} HNO_3

λ / nm	ε / l mol^{-1} cm^{-1}
483	0,36
468	1,07
426	7,23
415	8,79
402	7,72
369	3,30
359	3,57

Spektrometerparameter:		
	Response	1
	Slit	2 nm
	Scanspeed	60 nm min^{-1}
	Chartformat	40 nm cm^{-1}
	Backgroundcorrection	active

5.7.1 Time-drive-Aufnahmen

Um die langsame Zersetzung des Uran(IV) zu verfolgen, wurden sogenannte spektroskopische "Time-drive-Aufnahmen" durchgeführt. Dazu war eine günstige Wellenlänge auszusuchen, mit der die durch die Zersetzung hervorgerufene Abnahme der Extinktion verfolgbar war. Es ist λ = 482 nm gewählt worden, einerseits auf Grund des relativ hohen molaren Extinktionskoeffizienten von ε = 15,8 1 mol^{-1} cm^{-1} im sichtbaren Bereich und andererseits auf Grund der Tatsache, daß die Bestimmungen der Diffusionskoeffizienten mittels der analytischen Ultrazentrifuge apparatebedingt bei dieser Wellenlänge stattfinden mußten.

Die Lösungsparameter wurden auf eine Uran-(IV)-Konzentration von 6,01 10^{-2} mol 1^{-1} bei einer Salpetersäurekonzentration von 0,50 mol 1^{-1} eingestellt. Während der Versuchsdauer von 41 Minuten war eine Änderung der Extinktion von 1,0 10^{-2} A zu beobachten, und zwar von 0,84 A nach 0,83 A, woraus sich eine Abnahme von 2,4 10^{-4} A pro Minute errechnet. Der Startpunkt der Untersuchung lag fünf Minuten nach der Entnahme der Lösung aus dem Elektrolysegefäß, es wurde während der folgenden Meßdauer eine absolut lineare Extinktionsänderung registriert. Unter Anwendung des Lambert-Beerschen Gesetzes ergab sich somit eine Konzentrationsabnahme von 1,54 10^{-5} mol 1^{-1} in der Minute bezüglich des Uran(IV) bei ständiger Einstrahlung von Licht der Wellenlänge 482 nm.
Daß die Zersetzung des Uran(IV) durch Lichteinstrahlung in starkem Maße beschleunigt wird, führt zur Konsequenz, daß alle Arbeiten mit diesen Lösungen in lichtundurchlässigen Gefäßen oder in dunklen Räumen durchgeführt werden müssen.
Bei Einhaltung dieser Bedingungen war die Zersetzungs-

zeit um den Faktor 10^{-2} zu dehnen, so daß ein Wert von 10^{-7} mol l^{-1} pro Minute erreicht werden kann. Bei direkter Lichteinstrahlung oder auch in lichtabgeschlossenen Systemen ist die Zerstörung des Uran(IV), was die Oxidation zum Uranylion bedeutet, nur in der Anfangsphase ein linearer Prozeß. Dieser Linearität, die als Anfangsprozeß mit einer Induktionsperiode vergleichbar ist, folgt dann abrupt die totale Zersetzung zu Uran(VI), was gemäß der Literatur durch einen autokatalytischen Mechanismus hervorgerufen wird /53-58/.

5.7.2 Zeitabhängige Spektrenaufnahme

Um die zeitabhängige Oxidation des Uran(IV) zu Uran(VI) beobachten zu können, wurde im Zeitintervall von 120 Minuten das Spektrum einer Uranlösung im Bereich von 600 bis 350 nm aufgenommen. Dieser Zyklus wurde zehnmal durchlaufen, was zu einer Gesamtmeßdauer von 1205 Minuten führte. Vier ausgewählte Spektren im 240 Minutenintervall sind in Abb. 6 illustriert. Man erkennt einerseits die diskontinuierliche Zersetzung bei langen Zeiten und andererseits die Verschiebung der Peakmaxima in der Region der Uranylkomponente. Somit ist der Peak bei 548 nm als reiner Uran-(IV)-Peak zuzuordnen, der bei 494 nm als gut ausgeprägte Schulter auch noch zum Uran(IV) gehörig. Im 482-nm-Peak kann bereits bei Shift auf 483 nm ein sehr geringer Uran-(VI)-Anteil vorhanden sein. Die Schulter bei 467 nm ist voll dem Uran(VI) zuzuschreiben. Im reinen Uran-(IV)-Spektrum bildet der Peak bei 431 nm das letzte kurzwellige Signal. Dieser Peak erleidet bei abnehmender Uran-(IV)- und zunehmender Uran-(VI)-Konzentration eine Verschiebung zum Wert des reinen Uran-(VI)-Systems nach 426 nm. Die Zunahme der Uranylkonzentration wird deutlich durch die Neubildung bzw. Vergrößerung der Extinktionen bei 415 und 402 nm angezeigt. Eine graphische Darstellung des Verschwindens und der Neubildung von Peaks durch zeitabhängigen Oxidationsstufenwechsel des Urans bei ständiger Belichtung ist in Abbildung 7 gegeben. Die numerische Zusammenfassung enthält Tabelle 3; das Zeitintervall zwischen den Registrierungen der Einzelspektren beträgt jeweils 120 Minuten.

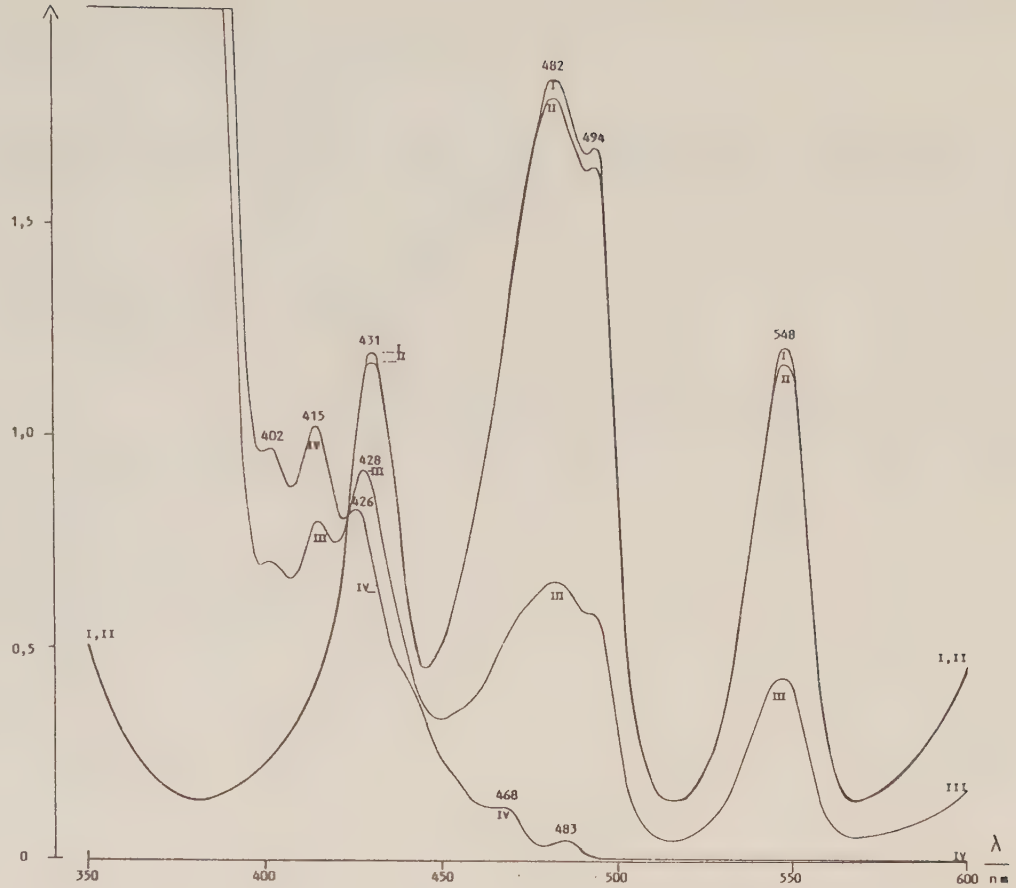


Abb.: 6 Zeitabhängige Spektrenaufnahme; $c(U) = 0{,}12$ mol l^{-1}, $c(HNO_3) = 0{,}50$ mol l^{-1}

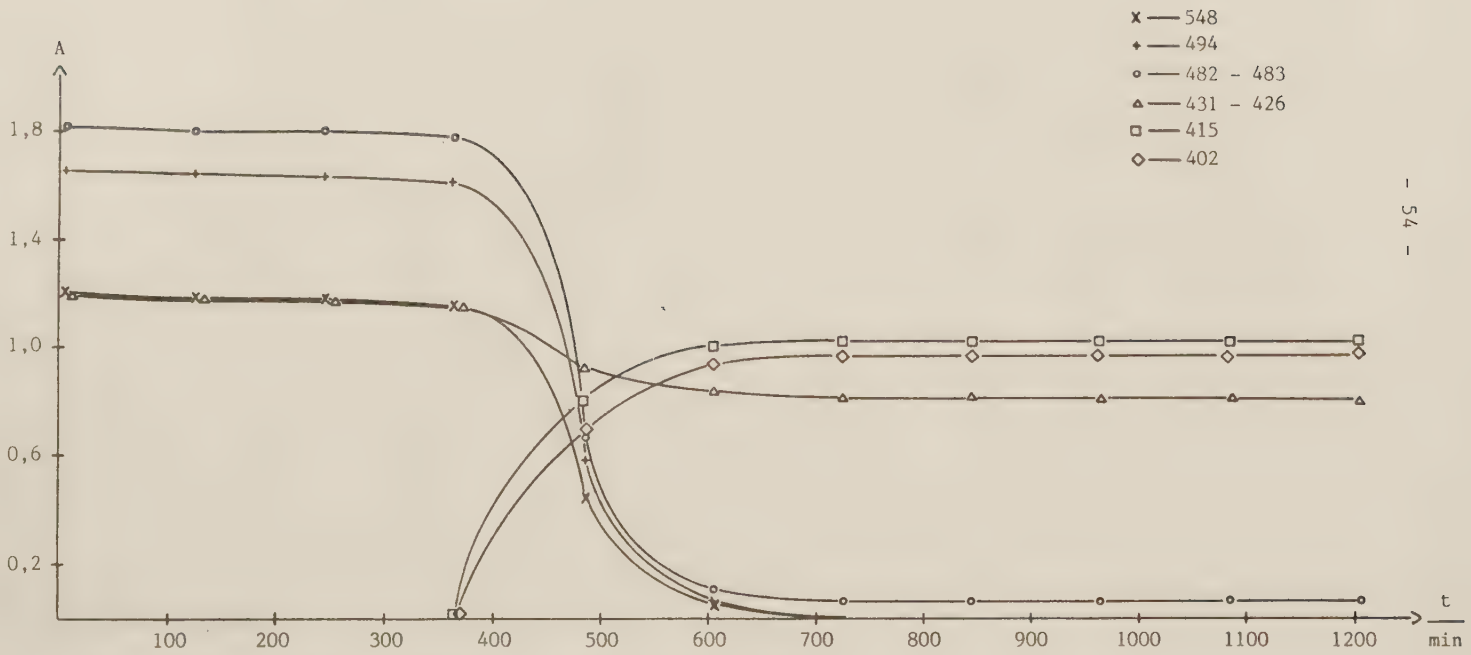


Abb.: 7 Extinktionsänderung in Abhängigkeit der Zeit.
$c(U) = 0{,}12$ mol l^{-1} , $c(HNO_3) = 0{,}50$ mol l^{-1}

Spektrennummer aus Abb.	I		II		III		IV			
Absorbance A / Wellenlänge nm										
548	1,21	1,18	1,17	1,16	0,44	0,04	--	--	--	--
494	1,68	1,65	1,63	1,61	0,58	0,07	--	--	--	--
483 482	1,83	1,81	1,80	1,77	0,66	0,11	0,04	0,04	0,04	0,04
431 428 426	1,20	1,18	1,17	1,17	0,92	0,84	0,83	0,83	0,83	0,83
415	--	--	--	--	0,80	1,00	1,02	1,02	1,02	1,02
402	--	--	--	--	0,70	0,94	0,96	0,96	0,96	0,96

Tab.: 3 Extinktionsänderung in Abhängigkeit der Zeit; s.a. Abb. 7

5.8 Schlußfolgerungen aus den Absorptionsspektren

Die Identität der Peakmaxima im salpetersauren und perchlorsauren Uran-(IV)-System führt zu dem Schluß, daß dieselben Ionenspecies unter den hier gewählten Bedingungen in beiden Systemen vorliegen, d.h. es findet keine Komplexbildung im Nitratsystem statt.

Da alle Peaks der reinen Uran-(IV)-Verbindungen der gleichen zeitlichen relativen Änderung gehorchen, kann als Uran(IV) nur eine Ionenspecies vorliegen. Das erklärt auch das Vorhandensein eines isosbestischen Punktes. In Anlehnung an die für die Arbeit bekannte Literatur muß es sich um ein $U^{4+}(aq)$ handeln.

Die zeitabhängige Zersetzung der hergestellten Uran-(IV)-Lösungen erfolgt direkt, ohne Zwischenstufe zu Uran(VI). Unter Lichteinwirkung ist die Oxidationsgeschwindigkeit innerhalb der ersten 300 Minuten als linear anzusehen und beträgt $1{,}54\ 10^{-5}$ mol l^{-1} min^{-1} bezüglich des Uran(IV). Danach findet eine dramatische Erhöhung der Zersetzungsgeschwindigkeit statt, die nicht mehr einfach quantifizierbar ist. Diese Zersetzung könnte mit der in der Literatur nicht unumstrittenen autokatalytischen Reaktionsfolge beschreibbar sein.

6 Die elektrische Leitfähigkeit

6.1 Theoretische Grundlagen der elektrischen Leitfähigkeit in Elektrolytlösungen

Für die Geschwindigkeit $\vec{v}_j$ eines Ions der Sorte j und der Ladung $(z_j e_o)$ in Richtung eines homogenen elektrischen Feldes der Feldstärke $\vec{E}$ gilt für den betreffenden Betrag:

$$v_j = \frac{|z_j|\ e_o\ E}{k_j} \qquad (L1)$$

k_j : Reibungskoeffizient

Durch die Einführung der Ionenbeweglichkeit u_j

$$u_j \equiv \frac{v_j}{E} = \frac{|z_j|\ e_o}{k_j} \qquad (L2)$$

wird eine Bewegungsgröße für Ionen erhalten, die unabhängig von der Feldstärke ist.

Die Verknüpfung der Ionenbeweglichkeit mit dem elektrischen Strom I, der bei einer molaren Teilchenkonzentration c_j durch eine senkrecht zur Stromrichtung und ruhend zum gesamten Lösungsmittel gedachten Ebene mit dem Querschnitt q transportierten Ladung pro Zeiteinheit entspricht, ergibt sich zu

$$I = F\ q\ E \sum_j |z_j|\ c_j\ u_j \qquad (L3)$$

Durch Einsetzen des Ohm'schen Gesetzes

$$\kappa = \frac{I}{q\ E} \qquad (L4)$$

in (L3) formuliert man die spezifische Leitfähigkeit κ als

$$\kappa = F \sum_j |z_j| \, c_j \, u_j \qquad \text{(L5)}$$

Mit Einführung der Einzelionenleitfähigkeit λ_j der Teilchensorte j

$$\lambda_j \equiv F \, u_j \qquad \text{(L6)}$$

ergibt sich die spezifische Leitfähigkeit zu

$$\kappa = \sum_j |z_j| \, c_j \, \lambda_j \qquad \text{(L7)}$$

Die molare Leitfähigkeit Λ_c errechnet sich als Quotient der spezifischen Leitfähigkeit und der entsprechenden molaren Konzentration

$$\Lambda_c = \frac{\kappa}{c} \qquad \text{(L8)}$$

Die Beziehung zwischen Äquivalentleitfähigkeit Λ, spezifischer Leitfähigkeit κ und der Äquivalentkonzentration $\tilde{c}$ wird durch Gleichung (L9) beschrieben

$$\Lambda = \frac{\kappa}{\tilde{c}} = \frac{\kappa}{n_e c} = \frac{\Lambda_c}{n_e} \qquad \text{(L9)}$$

mit

$$n_e = \sum_K \nu_K \, |z_K| = \sum_A \nu_A \, |z_A| \qquad \text{(L10)}$$

wenn n_e die elektrochemische Wertigkeit und ν_j die Dissoziationszahl der Ionenart j symbolisiert.

Die Berücksichtigung von Gleichung (L7) in Gleichung (L9) führt zu

$$\Lambda = \sum_j \frac{|z_j|\ c_j}{n_e\ c}\ \lambda_j \qquad \text{(L11)}$$

Für einen einstufig dissoziierten Elektrolyten gilt

$$\Lambda = \alpha\ \Lambda^e \qquad \text{(L12)}$$

mit

$$\alpha = \frac{|z_j|\ c_j}{n_e\ c} \qquad \text{(L13)}$$

wobei α für den Dissoziationsgrad steht und Λ^e, nach Mac Innes, die Äquivalentleitfähigkeit darstellt, die der Elektrolyt bei der vorliegenden Konzentration vollständig dissoziiert besäße. Für den Fall eines nicht assoziierten Elektrolyten gilt der Ausdruck

$$\Lambda = \sum_j \lambda_j \qquad \text{(L14)}$$

der bei der Extrapolation auf die Ionenstärke gegen Null ("unendliche Verdünnung") in das Kohlrausch-Additivgesetz der Einzelionenleitfähigkeit übergeht.

$$\Lambda^o = \sum_j \lambda_j^o \qquad \text{(L15)}$$

6.2 Qualitative Betrachtung der Leitfähigkeitsgleichung der Debye-Hückel-Onsager-Theorie

Debye, Hückel /59/ und Onsager /60,61/ beschrieben in den zwanziger Jahren die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit für nichtassoziierte Elektrolyte.
Die Theorie von Debye und Hückel basiert auf der Vorstellung, daß sich jedes Ion in einer Lösung infolge der elektrostatischen Anziehungskräfte im zeitlichen Mittel mit Ionen der entgegengesetzten Ladung umgibt. In der so gebildeten kugelsymmetrischen Ionenwolke ist jedes Ion als Zentralion einer entgegengesetzt geladenen Ionenwolke aufzufassen. Der Durchmesser dieser Ionenwolke wird bekanntlich mit abnehmender Elektrolytkonzentration größer, bedingt durch die Abnahme der interionischen Wechselwirkungen. Um auch irreversible Vorgänge, wie zum Beispiel die Wanderung der Ionen im elektrischen Feld, erfassen zu können, hat Onsager die Theorie erweitert, indem er zwei Effekte in Rechnung setzt, die die ungestörte Ionenwanderung hemmen. Der erste drückt sich im Relaxationsterm als Folge der durch das äußere Feld bewirkten unsymmetrischen Ladungsverteilung um das wandernde Ion aus, der zweite im elektrophoretischen Term, der sich aus der Wanderung des Ions relativ zu dem von der Ionenwolke im Gegenstrom bewegten Lösungsmittel ergibt. Der Relaxationseffekt bedingt eine Verringerung der Ionengeschwindigkeit im Vergleich zum theoretischen Idealzustand, was somit zu einer elektrostatischen Bremsung des Zentralions führt. Debye, Hückel und Onsager berechnen als Ursache für dieses Phänomen ein Zusatzfeld, Relaxationsfeld genannt, das dem angelegten äußeren Feld entgegen wirken soll /61/. Die in diesem Modellansatz ver-

wendete Größe $\tilde{\kappa}$ ist der reziproke Radius der Ionenwolke und besitzt die Dimension einer reziproken Länge. Diese Größe gibt an, in welcher Entfernung vom Zentralion das in einem Punkt gedachte, elektrische Potential der Ionenwolke dem Betrag nach gleich dem des Zentralions ist.
Die Berücksichtigung des elektrophoretischen Effektes in der Leitfähigkeitstheorie trägt der Tatsache Rechnung, daß sich ein Ion in einem viskosen Medium mit entgegenlaufenden Teilchen bewegt. Als entgegengerichtete Kraft ist die Reibungskraft in Rechnung zu stellen, die durch das Stokes'sche Gesetz gegeben ist. Diese Kraft hängt ebenfalls von der ionalen Konzentration ab. Nach Robinson-Stokes /62/ gilt bei der Einwirkung des äußeren elektrischen Feldes und des zusätzlichen Relaxationsfeldes eine durch den elektrophoretischen Effekt bedingte Verringerung der Relativgeschwindigkeit, wobei die in dieser Gleichung verwendete Größe R der sogenannte Abstandsparameter ist.
Im Falle eines nichtassoziierten Elektrolyten, dessen Ionen solvatisiert sind, entspricht R dem "distance of closest approach" a, der selbstverständlich kleiner als die Summe der stokes'schen Radien ist. Bei Vorliegen von unsolvatisierten Ionen ist für R der "ion-ion-distance" $\tilde{a}$, also die Summe der Kristallradien einzusetzen. Bei assoziierten Elektrolyten entspricht R näherungsweise dem kritischen Bjerrum-Abstand q'. Oberhalb von R beginnt das Gebiet der freien Ionen.
Die Geschwindigkeit eines Ions ergibt sich aus den Einzelgeschwindigkeiten, die aus dem Relaxationseffekt und dem elektrophoretischen Effekt resultieren. Beide Effekte werden mit steigender

Ionenstärke größer und bewirken eine Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit.
Onsager betrachtet die Ionen als punktförmige Ladung, d.h., daß der Abstandsparameter R gleich Null wird, wodurch der Ausdruck $(1+\tilde{\kappa}R)$ gleich 1 wird. Er erhält dann unter Vernachlässigung der in der Theorie auftauchenden gemischten Produkte aus Relaxations- und elektrophoretischem Term für die Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit eines vollständig dissoziierten, symmetrischen Elektrolyten von der Ionenstärke folgende Gleichung

$$\Lambda = \Lambda^{o} - (S_1 \Lambda^{o} + S_2) \sqrt{I} \qquad \text{(L16)}$$

Die Gleichung (L16) ist als "Debye-Hückel-Onsager-Grenzgesetz" in die Literatur eingegangen.
Der Relaxationsterm S_1 und der elektrophoretische Term S_2 ergeben sich zu:

$$S_1 = \left(\frac{8 \pi N_A}{1000} \right)^{1/2} \frac{e_o^3 z_+ |z_-|}{3 (\varepsilon k T)^{3/2}} \frac{\hat{q}}{(1 + \sqrt{\hat{q}})} \qquad \text{(L17)}$$

mit

$$\hat{q} = \frac{z_+ |z_-|}{z_+ + |z_-|} \frac{\lambda_+^{o} + \lambda_-^{o}}{z_+ \lambda_-^{o} + |z_-| \lambda_+^{o}} \qquad \text{(L18)}$$

und

$$S_2 = \left(\frac{8 \pi N_A}{1000} \right)^{1/2} \frac{e_o^2 F (z_+ + |z_-|)}{6 \pi \eta (\varepsilon k T)^{1/2}} \qquad \text{(L19)}$$

wenn folgende Symbolbedeutungen gelten:

N_A : Avogadrokonstante
e_o : Elementarladung
ε : relative Dielektrizitätskonstante
k : Boltzmannkonstante
T : absolute Temperatur
F : Faradaykonstante
η : Viskosität

Für ein gegebenes Lösungsmittel und bei konstanter Temperatur, das bedeutet ε=const., η=const., T=const., werden S_1 und S_2 zu konstanten Größen. Daraus folgt für (L16)

$$\Lambda = \Lambda^o - S\sqrt{I} \qquad \text{(L20)}$$

da Λ^o für einen bestimmten Elektrolyten ebenfalls einen konstanten Wert annimmt. Diese Gleichung (L20) stellt das von Kohlrausch empirisch ermittelte Quadratwurzelgesetz dar.

6.3 Theoretische Weiterentwicklungen der Leitfähigkeitsgleichungen auf der Basis der DHO-Theorie

Debye und Hückel leiten die von ihnen verwendete Verteilungsfunktion der Ladungsdichte aus der Boltzmannstatistik ab, wobei die Reihenentwicklung der e-Potenz nach dem linearen Glied abgebrochen wird. Dies führt zu einer linearen Abhängigkeit der Ladungsdichte vom elektrischen Potential.
Bei der Näherung der Potentialfunktion sind die in der Ladung quadratischen Glieder berücksichtigt. Infolge der Reihenabbrüche und der Näherungen für den Relaxationsterm und den elektrophoretischen Term liefert die DHO-Theorie lediglich die Grenzgerade an der $(\Lambda, \sqrt{c})$-Kurve.
Die Leitfähigkeitsgleichungen der weiterentwickelten Form sind auf der Grundlage erweiterter Verteilungsfunktionen und verbesserter Näherungen für den Relaxationsterm und den elektrophoretischen Term erhalten worden, so daß sie auch auf höher konzentrierte Elektrolytlösungen symmetrischer Elektrolyte anwendbar sein sollten. Ihre allgemeine Form sei durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$\Lambda = \Lambda^{o} - \Lambda_{I} \, (\Lambda^{o}, c, R, T, \varepsilon) \; - \Lambda_{II} \, (\eta, c, R, T, \varepsilon) \quad \text{(L22)}$$

Ebenso wie in der DHO-Theorie sind zwei die Ionenwanderung hemmende Effekte enthalten. Diese sind der Relaxationsterm Λ_I als Folge der unsymmetrischen Ladungsverteilung um das wandernde Ion und der elektrophoretische Term Λ_{II}, der sich mit der Wanderung des Ions durch das Lösungsmittel beschreiben läßt.

Bei Übergang von den Konzentrationen c auf die Ionenstärke I ergibt sich die Linearisierung der Gleichung (L22) zu:

$$\Lambda = \Lambda^{o} - SI^{1/2} + E'I\ln I + J_1 I - J_{3/2} I^{3/2} \qquad \text{(L23)}$$

Die Koeffizienten S,E',J_1 und $J_{3/2}$ enthalten Anteile des Relaxationsterms und des elektrophoretischen Terms. S und E' sind von Λ^{o} abhängig, die J-Terme sind zusätzlich Funktionen des Abstandsparameters R.

Eine Gleichung der Form (L23) wurde erstmals von Fuoss und Onsager aufgestellt /63/, wobei neben S- und E'-Term nur der J_1-Term Berücksichtigung fand,und R gleich dem "ion-ion-distance" gesetzt wurde. Gegenüber der DHO-Theorie basiert diese Leitfähigkeitsgleichung für symmetrische Elektrolyte auf der Verteilungsfunktion in quadratischer Näherung. Ferner wird bei der Berechnung des Relaxationsterms nicht nur die Geschwindigkeit des Ions in Feldrichtung berücksichtigt, sondern das vollständige Geschwindigkeitsfeld.
Ein erster $J_{3/2}$-Term wurde von Berns und Fuoss /64/ entwickelt und dann von Justice /65/ verbessert.
Ein E'-, J_1- und $J_{3/2}$-Term wurde auch von Pitts /66/, Fernandez-Prini und Prue /67/, Fuoss-Hsia /68/ und nochmals von Justice /69,70/ vorgeschlagen.
Eine übersichtliche Zusammenstellung der bisher entwickelten Terme ist bei Barthel /71/ zu finden.

6.4 Die Leitfähigkeit in Elektrolytmischungen

Bei der Betrachtung der Leitfähigkeit in Elektrolytmischungen wird die Mischung zweier binärer Elektrolyte mit einem gemeinsamen Anion als ein einziger ternärer Elektrolyt angesehen /72-74/ oder als unabhängig voneinander beschrieben. Van Rysselberghe /75/ betrachtet im letzten Fall die Gesamtäquivalentleitfähigkeit als die Summe der Äquivalentleitfähigkeiten der Einzelanteile im Rahmen einer Mischungsregel.
Bei der Kenntnis der Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit eines in der Mischung vorhandenen Elektrolyten kann auf ein Standardsystem umgerechnet werden. Der Bezug auf ein Standardsystem ermöglicht es, Ionenbeweglichkeiten mit denen anderer Ionenarten zu vergleichen und auch ohne Messung Daten in reale Systeme zu übertragen.
Im vorliegenden Fall wurde als Standardsystem "reines Wasser" gewählt.

6.5 Die Mischungsregel für nichtassoziierte Elektrolyte

Wie bereits hergeleitet, wird die spezifische Leitfähigkeit in einer Elektrolytmischung durch Gleichung (L7) beschrieben.
Nach Mac Innes /76/ geht die allgemeine Gleichung (L7) für die Leitfähigkeit einer Elektrolytmischung, die aus zwei nichtassoziierten, binären Elektrolyten (I und II) besteht, über in

$$\kappa = \lambda_{I,1}\tilde{c}_{I,1} + \lambda_{I,2}\tilde{c}_{I,2} + \lambda_{II,1}\tilde{c}_{II,1} + \lambda_{II,2}\tilde{c}_{II,2} \quad \text{(L24)}$$

Hierbei ist unter $\tilde{c}_I$ bzw. $\tilde{c}_{II}$ die ionale Äquivalentkonzentration zu verstehen.
Im Falle eines binären Elektrolyten mit

$$\tilde{c}_I = \tilde{c}_{I,1} = \tilde{c}_{I,2} \quad \text{(L25)}$$

und

$$\tilde{c}_{II} = \tilde{c}_{II,1} = \tilde{c}_{II,2} \quad \text{(L26)}$$

ergibt sich für (L24)

$$\kappa = (\lambda_{I,1} + \lambda_{I,2}) \tilde{c}_I + (\lambda_{II,1} + \lambda_{II,2}) \tilde{c}_{II} \quad \text{(L27)}$$

bzw. mit (L14)

$$\kappa = \Lambda^e_I \tilde{c}_I + \Lambda^e_{II} \tilde{c}_{II} \quad \text{(L28)}$$

Die Division durch die analytische Gesamtkonzentration

$$\tilde{c}_{ges} = \tilde{c}_I + \tilde{c}_{II} \quad \text{(L29)}$$

führt zu

$$\frac{\kappa}{\tilde{c}_{ges}} = \Lambda_{ges} = \Lambda_I^e \frac{\tilde{c}_I}{\tilde{c}_{ges}} + \Lambda_{II}^e \frac{\tilde{c}_{II}}{\tilde{c}_{ges}} \qquad \text{(L30)}$$

Mit

$$\frac{\tilde{c}_I}{\tilde{c}_{ges}} = P_I \quad \text{und} \quad \frac{\tilde{c}_{II}}{\tilde{c}_{ges}} = P_{II} \qquad \text{(L31)}$$

folgt

$$\Lambda_{ges} = \Lambda_I^e P_I + \Lambda_{II}^e P_{II} \qquad \text{(L32)}$$

Die Gleichung (L32) stellt den als "Mischungsregel" in die Literatur eingegangenen Ausdruck dar. Hierbei ist Λ_{ges} die Gesamtäquivalentleitfähigkeit der Mischung zweier binärer Systeme und Λ_I^e bzw. Λ_{II}^e die Leitfähigkeit, die der Elektrolyt I bzw. II bei c_{ges} hätte. Das so beschriebene quarternäre System geht in ein ternäres über, wenn die beiden Elektrolyte ein gemeinsames Anion oder Kation besitzen.
Sind alle Größen mit Ausnahme von z.B. Λ_I^e bekannt, läßt sich die Äquivalentleitfähigkeit der Elektrolytart I auf folgendem Wege berechnen: da wegen

$$P_I + P_{II} = \frac{\tilde{c}_I}{\tilde{c}_{ges}} + \frac{\tilde{c}_{II}}{\tilde{c}_{ges}} = \frac{\tilde{c}_I + \tilde{c}_{II}}{\tilde{c}_{ges}} = 1 \qquad \text{(L33)}$$

$$P_{II} = 1 - P_I \qquad \text{ist,} \qquad \text{(L34)}$$

ergibt sich aus (L32)

$$\Lambda_I^e = \frac{\Lambda_{ges} + (P_I - 1) \Lambda_{II}^e}{P_I} \qquad \text{(L35)}$$

6.6 Die Näherungslösung der Mischungsregel nach Bischoff

Bischoff /78/ berücksichtigt durch eine Näherungsbetrachtung die Wechselwirkungskräfte der beiden Elektrolyte und erhält so eine bessere Anpassung an die Gegebenheiten der Mischung.
In der ersten von Bischoff vorgeschlagenen Näherungslösung der Mischungsregel /77/ wird das unterschiedliche Assoziationsverhalten der beiden Elektrolyte in der Mischung berücksichtigt. Bezüglich der interionischen Wechselwirkungen wird jedoch eine völlige Substituierbarkeit der beiden Mischungsanteile vorausgesetzt,d.h. es liegen gleichwertige Elektrolyte vor. Diese Voraussetzung muß zu einem Fehler führen, weil alle Terme der Fuoss-Onsager-Gleichung /63/ von λ_j^o abhängen.
Diesen interionischen Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Ionen wird von Bischoff durch eine zweite Näherungslösung Rechnung getragen /78/. Er geht, analog zu Debye-Hückel, von der Überlegung aus, daß in einer Elektrolytlösung ein Kation im zeitlichen Mittel vorzugsweise von Anionen, bzw. ein Anion von Kationen umgeben sein wird. Die Wechselwirkungskräfte zwischen Anionen und Kationen untereinander werden bei geringen Konzentrationen zu vernachlässigen sein. Mit zunehmender Konzentration werden die Ion-Ion-Abstände jedoch kleiner, so daß die Kräfte zwischen gleichgeladenen Ionen zunehmen. Es ist dabei zu beachten, inwieweit die interionischen Wechselwirkungen zwischen Teilchen gleichen Ladungsvorzeichens von Ionen der gleichen oder unterschiedlicher

Art hervorgerufen werden, weil sich letztere in ihrem elektrochemischen Verhalten unterscheiden können.
Die mathematische Herleitung der Bischoffschen Gleichungen sind in seiner Dissertation ausführlich beschrieben /78/. Sie bilden die Grundlage der in der vorliegenden Arbeit verwendeten komplizierten Computerprogramme zur Ermittlung der Einzelionenleitfähigkeit des Uran(IV) nach dieser Theorie.

6.7 Die Leitfähigkeitsgleichung für Elektrolytgemische nach Lee und Wheaton

Die Leitfähigkeitsgleichungen, wie sie u.a. von Fuoss und Onsager aufgestellt wurden, gelten lediglich für einen symmetrischen Elektrolyten in einer Lösung. Quint und Viallard /79-81/ benutzen die von Kim und Onsager /82/ ermittelte Gleichung für Elektrolytgemische, die auf den Fuoss-Onsagerschen Arbeiten aufbaut. Sie konstruierten in Verbindung mit einem geeigneten elektrophoretischen Term einen Ausdruck für die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit einer Vielzahl von Ionenarten beliebiger Ladung. Der Relaxationsterm der Quint-Viallard-Gleichung wurde von Lee und Wheaton /83/ unter Änderung des $J_{3/2}$-Terms um einen $J_{5/2}$-Term erweitert, was jedoch lediglich eine geringe Verbesserung der mathematischen Anpassung an die Leitfähigkeitskurven brachte.
Aufbauend auf die Gleichung von Quint und Viallard entwickelten Lee und Wheaton /84,85/ ihrerseits

eine Leitfähigkeitsgleichung unter Anwendung eines Modells für Ionen in Lösung, das auf der Idee von Gurney /86/ basiert. Dieses Gurney-Modell beinhaltet eine wichtige Verbesserung gegenüber dem sogenannten "primitiv model", auf das die bisher betrachteten Leitfähigkeitsgleichungen zurückzuführen sind.
Im "primitiv model" werden die Ionen als starre Kugeln angesehen, die von einer unpolarisierbaren Sphäre mit dem Radius R = a umgeben sind (Billardkugelprinzip). Das Lösungsmittel wird als Kontinuum betrachtet, und für die Viskosität und die Dielektrizitätskonstante werden die Werte des ungestörten Lösungsmittels eingesetzt, wodurch die dielektrische Sättigung in der näheren Umgebung des Ions vernachlässigt wird. Die auf dieser Modellvorstellung beruhenden Anfangsgleichungen für die Leitfähigkeitstheorien gehen von vollständig dissoziierten Elektrolyten aus und berücksichtigen die Ionenassoziation unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes für das Assoziationsgleichgewicht.

Das Gurney-Modell versucht die physikalischen Gegebenheiten in der Lösung differenzierter zu betrachten, indem die dielektrische Sättigung des Lösungsmittels in der Nähe des Ions berücksichtigt und eine Trennung von Fern- und Nahwirkungskräften vorgenommen wird. So läßt sich ein polares Lösungsmittel in der Umgebung des Ions in drei Zonen aufteilen:
In Zone I ($r_{Kristall} < R < r_{Hyd.}$), die unmittelbar das Ion umgibt, sind alle Lösungsmittelmoleküle durch das Feld des Zentralions ausgerichtet, so daß die dielektrische Sättigung herrscht.
Die Zone II ($r_{Hyd.} < R < R_{max}$) ist dadurch definiert, daß hier die Struktur des Lösungsmittels

vom Feld des Zentralions beeinflußt wird und somit eine Veränderung der Dielektrizitätskonstanten gegenüber der des ungestörten Lösungsmittels auftritt.
Im Abstand $R > R_{max}$ vom Ion beginnt die Zone III, der Bereich der freien Ionen, in dem die ungestörten Zustände des Lösungsmittels gelten. Die Nahwirkungskräfte können hier vernachlässigt werden, so daß nur noch Coulombsche Kräfte berücksichtigt werden müssen.
Bei Überlappung der zweiten Sphäre von Kation und Anion kommt es zur Ionenassoziation, gleichgültig ob es sich um ein Kontakt- oder ein durch Solvathüllen getrenntes Ionenpaar handelt. Dabei wird die Voraussetzung gemacht, daß sich sehr schnell der stabile Zustand der Ionenassoziation einstellt und die neu entstandene Species als ein Teilchen wandert.
Der Abstandsparameter R ergibt sich bei beiden Modellen durch das Fitten der theoretischen Kurve für die Leitfähigkeit an die experimentellen Daten. Die aus diesen Überlegungen heraus entwickelte Leitfähigkeitsgleichung ist in der entsprechenden Literatur nachvollziehbar /87/.

6.8 Theorie der Leitfähigkeitsmessung

Die geometrischen Daten einer Leitfähigkeitsmeßzelle, d.h. der Elektrodenabstand L und der Elektrodenquerschnitt $\bar{q}$ sind meist nicht genau bekannt. Weiterhin ist die Forderung eines homogenen elektrischen Feldes zwischen den Elektroden schwer zu verwirklichen.
Um diese schwierigen Bestimmungen zu umgehen, eicht man die Zelle mit einer Kaliumchloridlösung bekannter spezifischer Leitfähigkeit, denn es gilt

$$\kappa = \frac{L}{\bar{q}} R^{-1} \qquad \text{(L36)}$$

Durch Messung des Widerstandes R ist somit der Quotient errechenbar. Er ist als charakteristische Zellkonstante C definiert als

$$C = \frac{L}{\bar{q}} = \frac{\kappa}{R_{Lsg}^{-1} - R_o^{-1}} \qquad \text{(L37)}$$

mit R_o als dem Widerstand des Lösungsmittels.
Die spezifische Leitfähigkeit einer entsprechenden KCl-Lösung ist in der Literatur vorhanden /88,89/.
Bei nunmehr bekanntem C läßt sich die spezifische Leitfähigkeit eines Elektrolyten berechnen zu :

$$\kappa = C \left(R_{Lsg}^{-1} - R_o^{-1} \right) \qquad \text{(L38)}$$

$$\kappa = C \left(G_{Lsg} - G_o \right) \qquad \text{(L39)}$$

wenn R der Widerstand bzw. G der Leitwert des Elektrolyten bei einer gegebenen Konzentration ist.
Unter Verwendung von (L8) erhält man für (L39)

$$\Lambda_c = \frac{C}{c} \left(G_{Lsg} - G_o \right) \qquad \text{(L40)}$$

6.9 Theoretische Bestimmung der Zellkonstanten der Leitfähigkeitsmeßzelle

Die Bestimmung der Zellkonstanten läßt sich nach zwei Verfahren durchführen.
Jones und Bradshaw /89/ benutzen 0,01 demale KCl-Lösungen bekannter spezifischer Leitfähigkeit.
Lind und Justice berechnen die Werte der molaren Leitfähigkeit Λ_c aus einer Leitfähigkeitsgleichung für wäßrige KCl-Lösungen in verschiedenen Gültigkeitsintervallen. So setzt Lind /90/ die Fuoss-Onsager-Gleichung für den Konzentrationsbereich $c < 0{,}01$ mol l^{-1} mit folgenden Koeffizienten an

$$\Lambda_c = 149{,}93 - 94{,}65c^{1/2} + 58{,}74c \lg c + 198{,}4c \quad \text{(L41)},$$

während Justice /91/ die Gleichung im erweiterten Konzentrationsbereich $c < 0{,}05$ mol l^{-1} mit modifizierten Koeffizienten verwendet

$$\Lambda_c = 149{,}87 - 94{,}87c^{1/2} + 58{,}63c \lg c + 224{,}1c - 254{,}5c^{3/2} \quad \text{(L42)}$$

Im vorliegenden Fall wurde eine KCl-Menge eingewogen, die dem Konzentrationsbereich $c < 0{,}05$ mol l^{-1} entsprach. Diese errechnete Konzentration wurde in Gleichung (L42) eingesetzt und so Λ_c erhalten. Mit (L8) ist κ errechenbar und somit auch nach (L39) C zu erhalten, wenn die Leitwerte der KCl-Lösungen und des Leitfähigkeitswassers gemessen worden sind.

Rösel /92/ konnte zeigen, daß das Verfahren nach Lind und Justice eindeutig genauer ist als das von Jones und Bradshaw und daß die von Justice ermittelte Gleichung (L42) die größere Genauigkeit aufweist. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde im Rahmen dieser Arbeit Gleichung (L42) zur Zelleichung herangezogen.

6.10 Theorie der Überführungszahlen

6.10.1 Die Hittorfsche Überführungszahl

Die Hittorfsche Überführungszahl t_j der Ionenart j wird definiert als das Verhältnis des Stromes I_j der Ionenart j zum Gesamtstrom. Zu berücksichtigen ist, daß I_j gleich der elektrischen Ladung ist, die pro Zeiteinheit über eine senkrecht zum Lösungsmittel gedachten Ebene mit einem Querschnitt q von der Ionenart j transportiert wird. Somit gibt die Hittorfsche Überführungszahl t_j den Anteil der von der Ionenart j transportierten Ladung zur Gesamtmenge der von allen Ionen des Elektrolyten in der gleichen Zeit transportierten Elektrizitätsmenge an.
Die Verknüpfung dieser Überführungszahl mit der Ionenleitfähigkeit ist durch folgende Beziehung gegeben

$$t_j = \frac{I_j}{I} = \frac{|z_j|\, c_j\, \lambda_j}{\sum_j |z_j|\, c_j\, \lambda_j} = \frac{|z_j|\, c_j\, \lambda_j}{\kappa} \qquad \text{(L43)}$$

Die Summation von (L43) über alle Ionensorten führt definitionsgemäß zu

$$\sum_j t_j = 1 \qquad \text{(L44)}$$

Bei bekannter Einzelionenleitfähigkeit und entsprechender ionaler Konzentration ist es mit (L43) möglich, die Hittorfschen Überführungszahlen zu berechnen. Für die Grenzüberführungszahl gilt:

$$t_j^o = \frac{\lambda_j^o}{\Lambda^o} \qquad \text{(L45)}$$

6.10.2 Die Komponentenüberführungszahl

Die Hittorfsche Überführungszahl und die übrigen elektrischen Größen des Hittorf-Systems sind ionenspezifische Größen. Sie sind einer direkten Bestimmung nur im Falle nichtassoziierter oder assoziierter symmetrischer Elektrolyte zugänglich, wobei der betreffende Solvathüllentransport nicht berücksichtigt wird.
Beim Vorliegen von Komplexbildung, stufenweiser Dissoziation bzw. Ionenassoziation oder Hydrolyse können die sich dabei neu bildenden Teilchen ebenfalls am Ladungstransport teilnehmen. Zur Erfassung dieser komplizierten Verhaltensweise wurde der Begriff der Ionenkomponente /93/ eingeführt, die den Ladungstransport übernimmt.
Unter der Ionenkomponente versteht man den ionenbildenden Teil eines Elektrolytmoleküls, gleichgültig ob oder in welchem Ausmaß er tatsächlich in der betreffenden Lösung vorliegt. Als einzige Bedingung soll gewährleistet sein, daß sich sämtliche in dem betreffenden Medium vorliegende Teilchenarten additiv aus den gewählten Ionenkomponenten aufbauen lassen.
Die Komponentenüberführungszahl T_R kann analog der Hittorfschen Überführungszahl definiert werden /94/:

$$T_R = \frac{I_R}{I} = \frac{\frac{z_R}{|z_R|} \sum_j z_j c_j \lambda_j \tilde{n}_{R,j}}{\kappa} \qquad \text{(L46)}$$

Hierbei ist z_R die Ladungszahl, die die Komponente besäße, wenn sie ional vorläge. Der Faktor $z_R/|z_R|$ gibt somit die Richtung des Nettotransportes der Komponente R an.

$\tilde{n}_{R,j}$ ist gegeben durch

$$\tilde{n}_{R,j} = \frac{|z_R|}{|z_j|} \overset{*}{n}_{R,j} \tag{L47}$$

wobei $\overset{*}{n}_{R,j}$ die Anzahl der Mole der Ionenkomponente R pro Mol der Teilchenart j angibt.
I_R ist der formale Strom, der von der Komponente R im elektrischen Feld durch die definierte hypothetische Ebene transportiert wird.
Das Zusammenfassen von (L46) und (L47) führt zu

$$T_R = \frac{z_R}{\kappa} \sum_j \frac{z_j}{|z_j|} c_j \lambda_j \overset{*}{n}_{R,j} \tag{L48}$$

Ähnlich der Komponentenüberführungszahl T_R lassen sich die Ausdrücke für die Geschwindigkeit v_R, die Leitfähigkeit λ_R und die Beweglichkeit u_R der Ionenkomponente formulieren /94/.
Sie lauten:

$$v_R = \frac{z_R}{|z_R|} \sum_j \frac{z_j}{|z_j|} \frac{c_j}{c_R} \overset{*}{n}_{R,j} v_j =$$

$$= \frac{z_R}{|z_R|} \sum_j \frac{z_j}{|z_j|} P_{R,j} v_j \tag{L49}$$

$$\lambda_R = \frac{z_R}{|z_R|} \sum_j \frac{z_j}{|z_j|} P_{R,j} \lambda_j \tag{L50}$$

$$u_R = \frac{z_R}{|z_R|} \sum_j \frac{z_j}{|z_j|} P_{R,j} u_j \tag{L51}$$

Hierbei ist $P_{R,j} = c_j \overset{*}{n}_{R,j} / c_R$ derjenige Bruchteil der Ionenkomponente R, der in der Form der Ionenart j transportiert wird. $P_{R,j}$ kann auch als Wahrscheinlichkeit betrachtet werden, die Ionenkomponente R in der Form der Ionenart j in der Lösung anzutreffen.
Die betreffenden Komponentengrößen lassen sich dann und nur dann als Mittelwerte der sie enthaltenen Ionengrößen interpretieren, wenn pro Mol der Ionenart j nur ein Mol von R enthalten ist, wenn also $\overset{*}{n}_{R,j} = 1$ ist.
Der aus den Gleichungen (L48) und (L50) zu erhaltende Ausdruck (L52) stellt eine wichtige Beziehung zwischen den Komponentengrößen dar

$$T_R = \frac{\tilde{c}_R \lambda_R}{\kappa} \qquad \text{(L52)}$$

Gleichung (L52) geht für einen in zwei Komponentenarten zerfallenden Elektrolyten in den Sonderfall

$$T_R = \frac{\lambda_R}{\Lambda} \qquad \text{(L53)}$$

über.
Der Vorteil der oben angegebenen Komponentengrößen besteht in der Tatsache, daß sie einerseits direkt aus Messungen zugänglich sind, andererseits theoretisch wie ionenspezifische Größen gehandhabt werden können. Beim Vorliegen einfacher Elektrolytsysteme, bei denen Stufendissoziation, Solvolyse und Komplexbildung ausgeschlossen werden kann, sind Komponentengrößen mit Ionengrößen identisch.

Der Zusammenhang zwischen Hittorf- und Komponenten-System kann wie folgt abgeleitet werden:
Im Falle des Vorliegens nicht assoziierter Elektrolyte gelten die Vereinfachungen

$$c_R = c_j \quad ; \quad z_R = z_j \quad ; \quad \tilde{n}_{R,j} = 1$$

Es ergibt sich für (L50)

$$\lambda_R = \lambda_j$$

woraus für (L52) folgt

$$T_R = \frac{c_j \lambda_j}{\kappa} = t_j \qquad \text{(L54)}$$

und somit für nicht assoziierte binäre Elektrolyte die bekannte Beziehung resultiert

$$T_R = \frac{\lambda_j}{\Lambda} = t_j \qquad \text{(L55)}$$

6.11 Die Leitfähigkeitsmessung

Zur Bestimmung der Leitfähigkeiten der Elektrolytlösungen sind mehrere Apparaturen notwendig:

a) ein Thermostat
b) geeignete, kalibrierte Meßzellen
c) eine Meßbrücke

Der schematische Aufbau sei in Abbildung 8 illustriert.

6.11.1 Der Thermostat

Die starke Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit (ca. 1% K^{-1}) erfordert die Durchführung der Messung in thermostatisierter Umgebung.
Deshalb mußte im vorliegenden Fall der Arbeitsraum mit Hilfe einer Klimaanlage mit Umluftthermostaten der Firma Linde auf einen Wert von(298,2 $\pm$ 0,4)K temperiert werden. Das bedingte eine sehr gute Vortemperierung der verwendeten Lösungen, so daß die eigentliche Einstellung der Temperaturkonstanz auf 298,15 K als sehr schnell angesehen werden konnte.

Die Meßzelle war von einem Wassermantel umgeben, der von einem Kryothermostaten (Fa. Colora, Typ WK4) auf einem Temperaturwert von (298,150 $\pm$ 0,005)K gehalten wurde.
Das Gefäß,in dem die Herstellung der Verdünnungsreihen stattfand, war ebenfalls mit einem Wassermantel umgeben und an den Temperierkreis der Meßzelle angeschlossen.

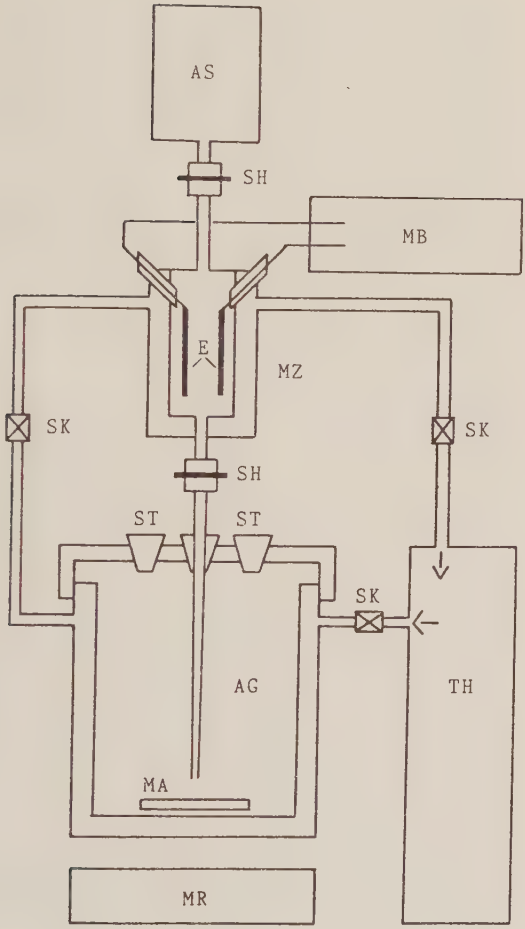


Abb.: 8 Aufbau der Leitfähigkeitsmeßapparatur

AG : Analysengefäß
AS : Ansaugsystem
E : Elektroden
MA : Teflonummantelter-Rührmagnet
MB : Meßbrücke
MR : Magnetrührer
MZ : Meßzelle
SH : Sperrhahn
SK : Schnellkupplung
ST : Stopfen
TH : Thermostat

6.11.2 Die Meßzelle

Zur Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen wurden die Lösungen mit einer Pipettenmeßzelle (Fa.Metrohm, Typ EA 660) vermessen. Dabei erfolgte die Zellthermostatisierung wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben.
Vor der ersten Benutzung wurde die Zelle zur Reinigung mehrmals mit konzentrierter Salpetersäure gefüllt, dann mit tridestilliertem Wasser gespült und mehrere Tage mit Wasser ausgedampft, um die Alkalionen aus dem Glas zu lösen.
Zur Reproduzierbarkeit der Messungen mußte man Leitfähigkeitswasser verwenden, das war tridestilliertes Wasser , welches mit dem Kohlendioxid der Luft im Gleichgewicht stand. Dies wurde hergestellt, indem ein durch Intensivwaschflaschen von HCl- und NH_3-Dämpfen befreiter Luftstrom durch tridestilliertes Wasser gesogen wurde.
Um die Eigenleitfähigkeit dieses Leitfähigkeitswassers genau und reproduzierbar zu bestimmen, fand eine mehrmals tägliche Erneuerung und Messung des Leitwertes statt. Nach vier Tagen waren die Leitwerte auf 2% konstant. Eine größere Genauigkeit war nicht erforderlich, weil der Leitwert des Wassers nur ein Korrekturglied darstellt.
Vor der nun folgenden Zellkalibrierung wurde die Zelle mit der zu vermessenden KCl-Lösung an mehreren Tagen wiederholt gespült. Hierdurch sollte sich das Kaliumchlorid-Adsorptionsgleichgewicht zwischen den Glaswandungen der Zelle und der Lösung einstellen.
Die Kalibrierlösungen wurden folgendermaßen hergestellt: Zur Bereitung der Eichlösungen wurde ultrareines, bei 393K bis zur Gewichtskonstanz

getrocknetes Kaliumchlorid (KCl suprapur, Fa.Merck, Darmstadt) verwendet. Es wurden drei KCl-Konzentrationen hergestellt, die im Gültigkeitsbereich der anzuwendenden Zelleichungstheorie liegen mußten. Dazu wog man die entsprechende Menge KCl auf einer Mikrowaage (Fa.Satorius, Berlin-Göttingen, Belastbarkeit 1g, Genauigkeit $\pm$ 5 10^{-6}g) aus und spülte sie mit Leitfähigkeitswasser in einen geeichten Kolben,der bereits zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt war. Nach Verschließen des Kolbens und guter Durchmischung der Lösung temperierte er im Schrankluftthermostaten auf (298,15 $\pm$ 0,02)K, um danach mit ebenfalls temperiertem Leitfähigkeitswasser bis zur Eichmarke aufgefüllt zu werden. Mit diesen drei Lösungen fand die Bestimmung der Zellkonstanten der Leitfähigkeitsmeßzelle nach der im Abschnitt "Theoretische Bestimmung der Zellkonstanten der Leitfähigkeitsmeßzelle" dargesellten Methode statt. Dazu wurden je Lösung sieben Zellfüllungen mit zwei Ablesungen durchgeführt, also insgesamt vierzehn Werte ermittelt.
Das erhaltene Ergebnis bestätigte die von der Firma Metrohm angegebene Zellkonstante $C_{Met.} = 0{,}092 cm^{-1}$ voll

$$C = (0{,}0920 \pm 0{,}0001) \; cm^{-1}$$

6.11.3 Die Meßbrücke

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einer microprozessorgesteuerten Meßbrücke der neusten Generation durchgeführt (Fa.Wayne Kerr B905). Bei der B905 handelt es sich um ein selbstabgleichendes Gerät mit vollautomatischer Meßbereichswahl, automatischer Kompensation der Impedanz der Meßkabel und automatischer Selbstjustierung. Es stehen vier Meßfrequenzen zur Verfügung, von denen in der vorliegenden Arbeit nur der Wert 1000Hz verwendet wird, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit Arbeiten des Arbeitskreises zu gewährleisten, die mit den Einfrequenz-Vorgängermodellen arbeiteten.
Die B905 liefert als Displayanzeige (fünfstellig) direkt den Ohmschen Widerstand zwischen den Elektroden mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,05% im Bereich 0 bis 10 MegaOhm. Auf Grund der modernen Microprozessorsteuerung ergibt sich eine hohe Meßgeschwindigkeit und damit die Möglichkeit eines schnellen Probendurchsatzes, was bei instabilen Verbindungen eine absolute Notwendigkeit darstellt. Jeder angezeigte Wert auf dem Display ist durch Vorgabe der Meßzeit, hier 4,6 Sekunden, bereits ein Mittelwert von 16 intern bestimmten Einzelwerten. Diese eingestellte Meßzeitvorgabe erwies sich als optimaler Kompromiß bezüglich Meßwertkonstanz und Instabilität der Lösung; ein Bereich von 380ms bis 36s wäre möglich gewesen.
Bezüglich weiterer Meßbrückendetails sei auf die firmeneigne Publikation verwiesen /95/.

6.12 Auswertung der Leitfähigkeitsmeßergebnisse

Die Elektrolytlösungen wurden gemäß dem in Kapitel 3.2 geschilderten Verfahren hergestellt und mit Hilfe der in Kapitel 6.11 beschriebenen Apparaturen die Leitfähigkeiten folgender Systeme bei verschiedenen Konzentrationen ermittelt:

a) $U(NO_3)_4 - HNO_3 - H_2O$

b) $U(ClO_4)_4 - HClO_4 - H_2O$

Die Tabellen 4 und 5 beinhalten die Meßwerte der Systeme a und b unter Zugrundelegung des "primitiv model" und der von Mac Innes /76/ aufgestellten Mischungsregel. Die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit der Säure wurde der Literatur /96/ entnommen.

Die Abbildungen 9 und 10 geben die Tabelleninhalte 4 und 5 graphisch wieder.

Die Systeme a und b wurden so gewählt, daß in der Lösung nur die Ionen U^{4+}, H^+ und NO_3^- bzw. ClO_4^- vorlagen, wodurch die Elektrolytmischung wie ein ternäres Elektrolytsystem behandelt werden konnte.

Da die Uran-(IV)-Salze in wässriger Lösung stark der Hydrolyse unterliegen, war der Zusatz von Säure notwendig, um das Hydrolysegleichgewicht zu Gunsten des freien Uran(IV) zu verschieben. Die Erniedrigung des pH-Wertes mußte jedoch in Grenzen gehalten werden, um die Leitfähigkeit des betreffenden Aktinidelektrolyten nicht durch diejenige der Säure zu überdecken.

Auf Grund dieser Überlegungen erfolgten die Leitfähigkeitsmessungen in den Konzentrationsbereichen für das salpetersaure Medium

$U(NO_3)_4$: $5{,}9\ 10^{-3} \leq c/(\text{mol}\ l^{-1}) \leq 1{,}1\ 10^{-2}$

HNO_3 : $3{,}1\ 10^{-2} \leq c/(\text{mol}\ l^{-1}) \leq 4{,}1\ 10^{-2}$

Äquivalentleitfähigkeit im System
$U(NO_3)_4$ - HNO_3 - H_2O

$c(H^+)\cdot 10^2$ mol l^{-1}	$c(U^{4+})\cdot 10^3$ mol l^{-1}	$c_{ges}\cdot 10^2$ val l^{-1}	$\Lambda(HNO_3)$ $cm^2\Omega^{-1}val^{-1}$	Λ_{ges} $cm^2\Omega^{-1}val^{-1}$	$\Lambda(U(NO_3)_4)$ $cm^2\Omega^{-1}val^{-1}$
3,13	5,90	5,48	384,8	262,9	101,2
3,24	6,21	5,72	384,1	260,7	99,9
3,32	6,55	5,94	383,6	257,7	98,2
3,39	6,94	6,16	383,2	253,7	95,5
3,47	7,37	6,42	382,7	250,4	94,9
3,56	7,86	6,71	382,2	246,4	92,7
3,63	8,43	7,00	381,8	241,7	90,8
3,76	9,07	7,39	381,0	237,0	87,8
3,89	9,83	7,82	380,3	232,0	85,2
4,06	10,72	8,34	379,4	226,2	81,4

Tabelle 4

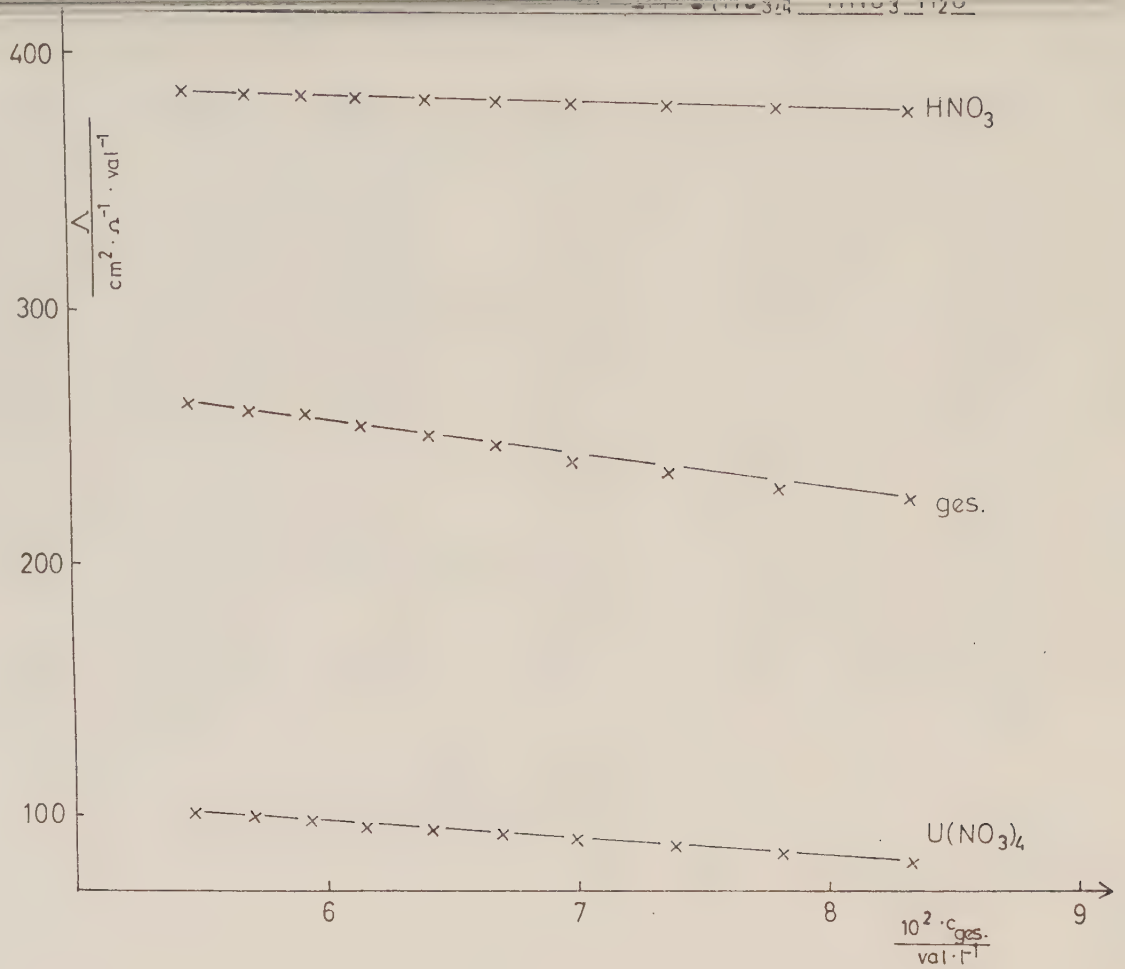

400
300
200
100
Λ
$\frac{cm^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot val^{-1}}{}$
HNO_3
ges.
$U(NO_3)_4$
6
7
8
9
$\frac{10^2 \cdot c_{ges.}}{val \cdot l^{-1}}$

Abbildung 9

Äquivalentleitfähigkeit im System

$U(ClO_4)_4 - HClO_4 - H_2O$

$c(H^+)\cdot 10^2$ mol l^{-1}	$c(U^{4+})\cdot 10^2$ mol l^{-1}	$c_{ges}\cdot 10^2$ val l^{-1}	$\Lambda(HClO_4)$ $cm^2\Omega^{-1}val^{-1}$	Λ_{ges} $cm^2\Omega^{-1}val^{-1}$	$\Lambda(U(ClO_4)_4)$ $cm^2\Omega^{-1}val^{-1}$
1,81	0,59	4,16	392,2	241,4	125,1
1,91	0,64	4,46	391,6	238,3	124,0
2,01	0,70	4,81	391,0	235,2	123,0
2,14	0,77	5,23	390,3	231,7	122,0
2,28	0,86	5,74	389,6	228,0	121,4
2,45	0,98	6,37	388,7	223,8	120,4
2,55	1,05	6,75	388,3	221,0	119,3
2,65	1,13	7,17	387,8	217,8	117,9
2,79	1,22	7,68	387,3	214,2	115,7
2,91	1,34	8,25	386,7	210,9	114,7
3,06	1,49	8,94	386,2	206,5	112,8
3,27	1,63	9,79	385,4	202,0	110,2
3,45	1,84	10,80	384,8	196,6	108,1
3,65	2,10	12,05	384,2	191,1	107,0
4,16	2,45	13,95	382,8	185,3	101,4

Tabelle 5

ÄQUIVALENTLEITFÄHIGKEIT IM SYSTEM $U(ClO_4)_4 - HClO_4 - H_2O$

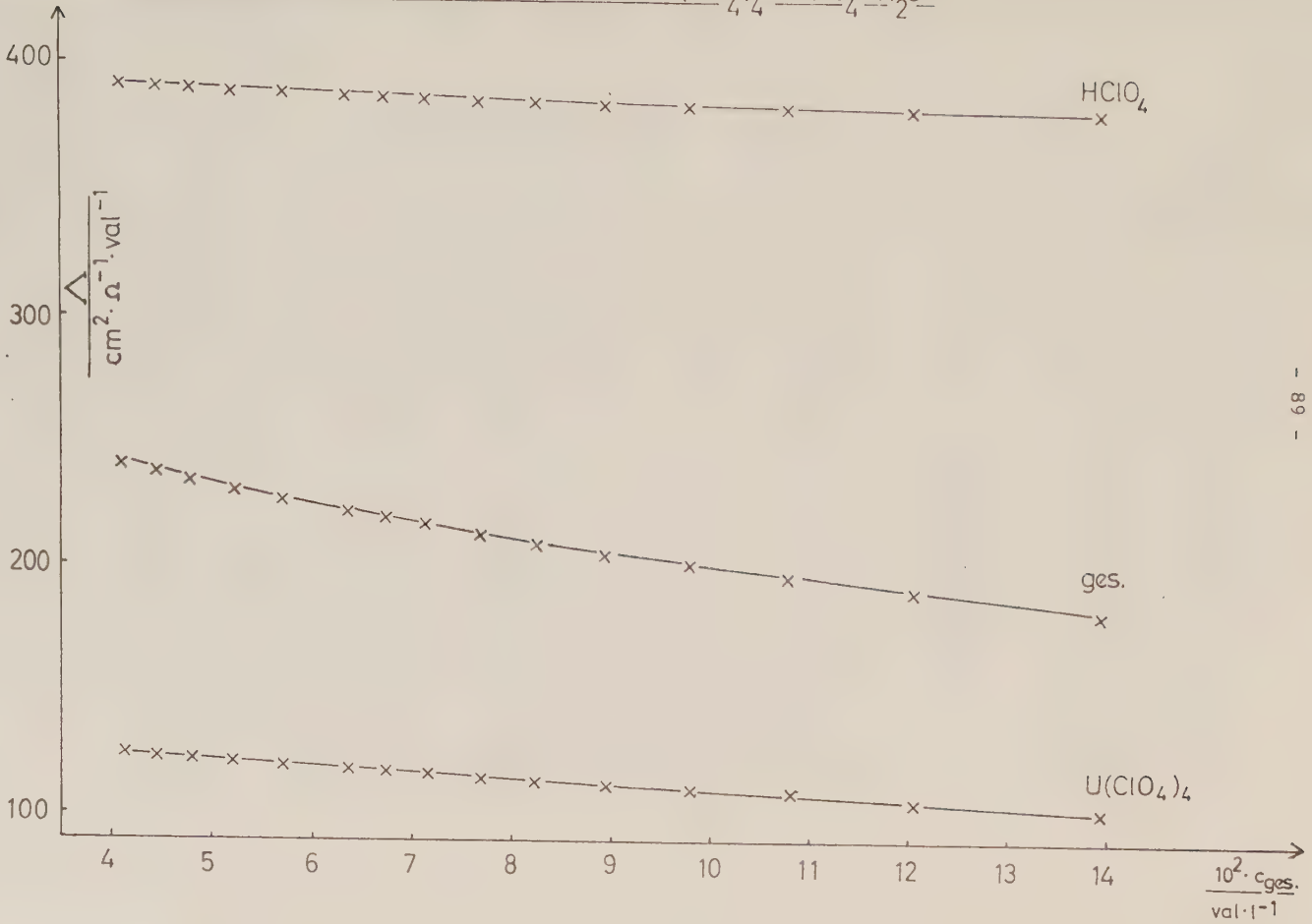


Abbildung 10

und für das perchlorsaure System

$U(ClO_4)_4$: $5{,}9\ 10^{-3} \leq c/(mol\ l^{-1}) \leq 2{,}4\ 10^{-2}$

$HClO_4$: $1{,}8\ 10^{-2} \leq c/(mol\ l^{-1}) \leq 4{,}1\ 10^{-2}$

Die zu vermessenden Uranlösungen wurden durch Verdünnen einer zuvor entsprechend hergestellten Stammlösung mit eingestellter Säure erhalten.

6.12.1 Numerische Bestimmung der Leitfähigkeit im Standardsystem

Aus den ermittelten Wertepaaren Λ_{ges}/c_{ges} wurde mit Hilfe der Mischungsregel die Äquivalentleitfähigkeit des entsprechenden Uranelektrolyten errechnet.
Die Abbildungen 9 und 10 illustrieren die Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit der reinen Säure, der gemessenen Mischung und des Salzes von der Gesamtkonzentration.
Durch Anpassung einer Funktion an die errechneten Wertepaare mittels eines Kleincomputers (LC 814 PR) war die Extrapolation auf die Ionenstärke I→0 möglich, was zur Bestimmung der Grenzleitfähigkeiten führte.
Für das Uran-(IV)-Nitrat ergab sich eine Grenzleitfähigkeit im Standardsystem von

$$\Lambda^{o}_{(1/4\ U(NO_3)_4)} = (\ 139 \pm 3\ )\ cm^2\ \Omega^{-1}\ mol^{-1}$$

und für das Uran-(IV)-Perchlorat

$$\Lambda^{o}_{(1/4\ U(ClO_4)_4)} = (\ 135 \pm 3\ )\ cm^2\ \Omega^{-1}\ mol^{-1}$$

Die aus der Literatur /62/ bekannten Grenzwerte der Ionenleitfähigkeit für das Nitrat- bzw.

Perchloration betragen

$$\lambda^{o}_{(NO_3^-)} = (71,46 \pm 0,02) \text{ cm}^2\ \Omega^{-1}\ \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda^{o}_{(ClO_4^-)} = (67,34 \pm 0,02) \text{ cm}^2\ \Omega^{-1}\ \text{mol}^{-1}$$

Unter Anwendung des Satzes von Kohlrausch

$$\lambda^{o}_{(1/4\ U^{4+})} = \Lambda^{o}_{(1/4\ U(NO_3)_4)} - \lambda^{o}_{(NO_3^-)}$$

$$\lambda^{o}_{(1/4\ U^{4+})} = \Lambda^{o}_{(1/4\ U(ClO_4)_4)} - \lambda^{o}_{(ClO_4^-)}$$

erhält man für die Einzelionenleitfähigkeit des U^{4+}-Ions die Werte

$\lambda^{o}_{(1/4\ U^{4+})} = (68 \pm 3) \text{ cm}^2\ \Omega^{-1}\ \text{mol}^{-1}$ im Nitratsystem

bzw.

$\lambda^{o}_{(1/4\ U^{4+})} = (68 \pm 3) \text{ cm}^2\ \Omega^{-1}\ \text{mol}^{-1}$ im Perchloratsystem

Es ist somit experimentell bewiesen, daß die Einzelionenleitfähigkeit des Uran(IV) unabhängig vom Anion bzw. wäßrigen Lösungsmittel ist; eine Tatsache die die Theorie fordert.
Aus der Einzelionenleitfähigkeit ergibt sich die entsprechende Ionenbeweglichkeit nach Gleichung (L6) zu

$$u^{o}_{(1/4\ U^{4+})} = (7,1 \pm 0,3)\ 10^{-4} \text{ cm}^2\ \text{V}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

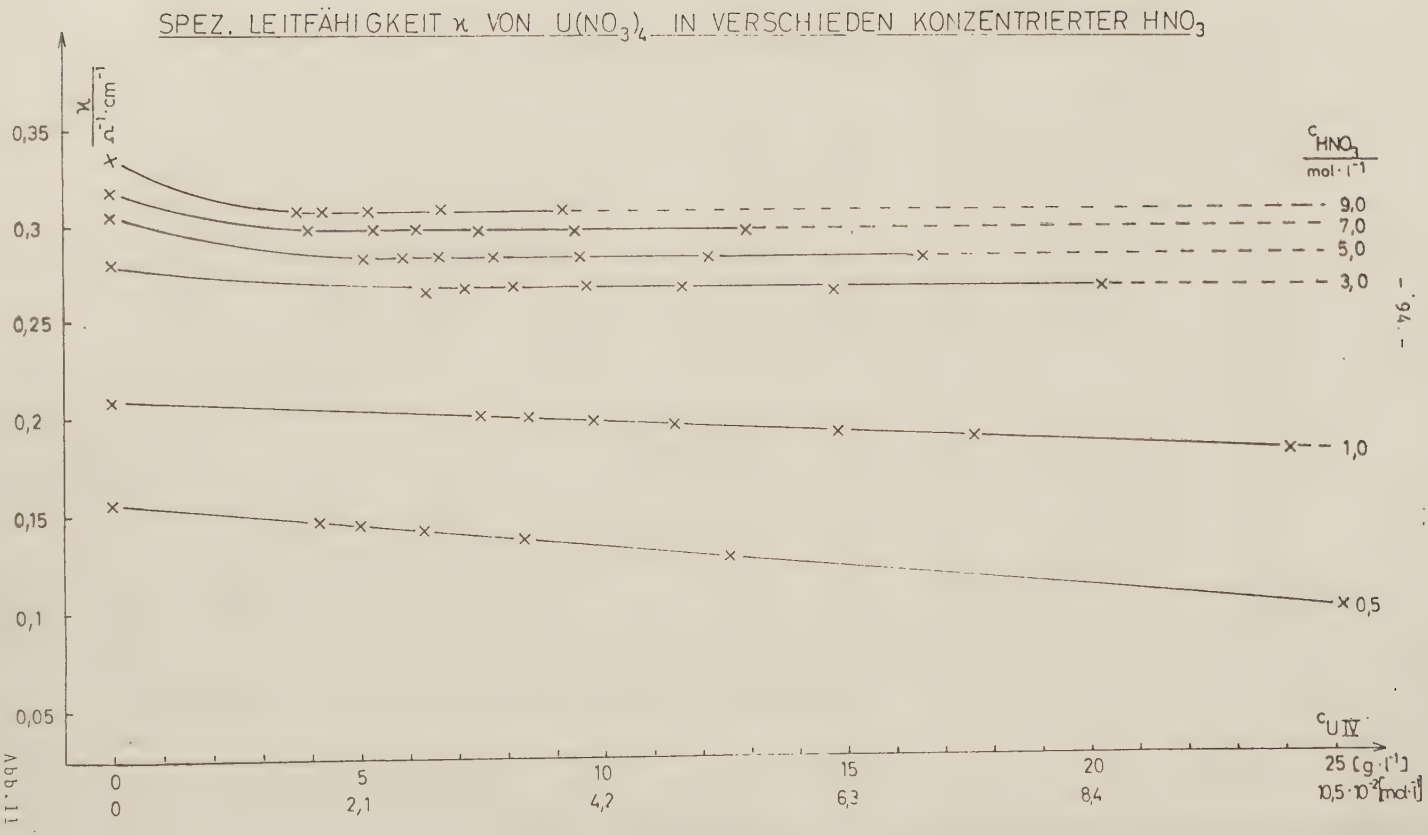
Für die Grenzüberführungszahl t^{o} errechnet sich gemäß Gleichung (L45)

$$t^{o}_{(1/4\ U^{4+})} = (0,49 \pm 0,02)$$

Diese Werte zeigen eine hervorragende Übereinstimmung mit denen im Arbeitskreis ermittelten analogen Thoriumdaten /97/.
Die Versuche,mit Hilfe der von Bischoff entwickelten Näherungslösung die Grenzionenleitfähigkeiten des Uran(IV) zu errechnen, sind leider gescheitert. Trotz Einsatzes komplizierter iterativer Methoden und Benutzung der Großrechenanlage CD 835 der ZEDAT der Freien Universität Berlin gelang es nicht, die durch den theoretischen Ansatz bedingte Konzentrationsgrenze dieser Theorie zu verschieben. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen lagen alle außerhalb des von Bischoff geforderten hochverdünnten Konzentrationsbereiches, was somit die Anwendung seiner Theorie nicht mehr zuläßt.
Lee und Wheaton geben für ihre Leitfähigkeitsgleichung einen empirisch ermittelten Grenzwert des Produktes $\tilde{\kappa} \cdot R$ an, und zwar soll für 2.1-Elektrolyte $\tilde{\kappa} \cdot R < 0{,}1$ sein. Für höher geladene Elektrolytsysteme muß dieses Produkt sehr viel kleiner als 0,1 sein. Die Anwendung der Theorie von Lee und Wheaton brachte unter Verwendung der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Leitfähigkeiten keine physikalisch sinnvollen Ergebnisse, da der Wert des Produktes $\tilde{\kappa} \cdot R \geq 0{,}9$ war, wenn für den Abstandsparameter $10 \cdot 10^{-8}$ cm eingesetzt wurde.
Eine signifikante Änderung der Ionenstärke war insbesondere für die Säurekonzentration nicht möglich, da eine momentane Oxidation des vierwertigen Urans die Folge war, bzw. es zur Bildung von Hydrolyseprodukten kam.

6.13 Bestimmung der Leitfähigkeit von Urantetranitrat in praxisrelevanten Salz-Säure-Verhältnissen

Da die praktische Anwendung der Uran-(IV)-Verbindungen im Purexprozess stattfindet, wurden auch Leitfähigkeitsmessungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit bei den in praxi möglichen Salz-zu-Säure-Verhältnissen durchgeführt. Allerdings wurde dabei kein Stabilisator, wie zum Beispiel Hydrazin,zugesetzt, um bei den Leitfähigkeitsmessungen nur diejenigen Werte zu erhalten, die vom Uran herrühren und nicht noch von einem weiteren Ion, dessen Einfluß auf die Leitfähigkeit nicht vorherbestimmt werden konnte.
Die Lösungsherstellung geschah durch Elektroreduktion von Uranylnitrat entsprechender Konzentration in 0,5 mol l^{-1} Salpetersäure. Durch Zugabe von 14 mol l^{-1} HNO_3 wurde die gewünschte Säurestärke eingestellt. Eine direkte Reduktion in konzentrierter Salpetersäure ist mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Verfahren nicht möglich.
In Abbildung 11 ist die spezifische Leitfähigkeit von reinem Urantetranitrat in den Säurekonzentrationen 0,5; 1; 3; 5; 7 und 9 mol l^{-1} dargestellt. Wie man der Abbildung entnimmt, ist bei einer Salpetersäurekonzentration größer gleich 3 mol l^{-1} die Leitfähigkeit nur noch eine von der Säure bestimmte Größe und zeigt in dem hier betrachteten Bereich keinen Salzeinfluß mehr.
Abbildung 12 illustriert die Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von der Säurekonzentration bei konstantem Uran-(IV)-Gehalt. Die Werte der reinen Säure, also 0 g l^{-1} U(IV), liegen deutlich über denen mit Urangehalt, was bedeutet, daß bei Anwesenheit von Urantetranitrat die Leitfähigkeit gegenüber der der reinen Säure verringert wird.


SPEZ. LEITFÄHIGKEIT x VON U(NO3)4 IN VERSCHIEDEN KONZENTRIERTER HNO3
x / Ω⁻¹·cm⁻¹
0,35
0,3
0,25
0,2
0,15
0,1
0,05
cHNO3 / mol·l⁻¹
9,0
7,0
5,0
3,0
1,0
0,5
cU IV
0
0
5
2,1
10
4,2
15
6,3
20
8,4
25 (g·l⁻¹)
10,5·10⁻²[mol·l⁻¹]
- 94 -
Abb. 11

SPEZ. LEITFÄHIGKEIT $\varkappa$ VON HNO_3 IN VERSCHIEDEN KONZENTRIERTEN URAN (IV) - LÖSUNGEN

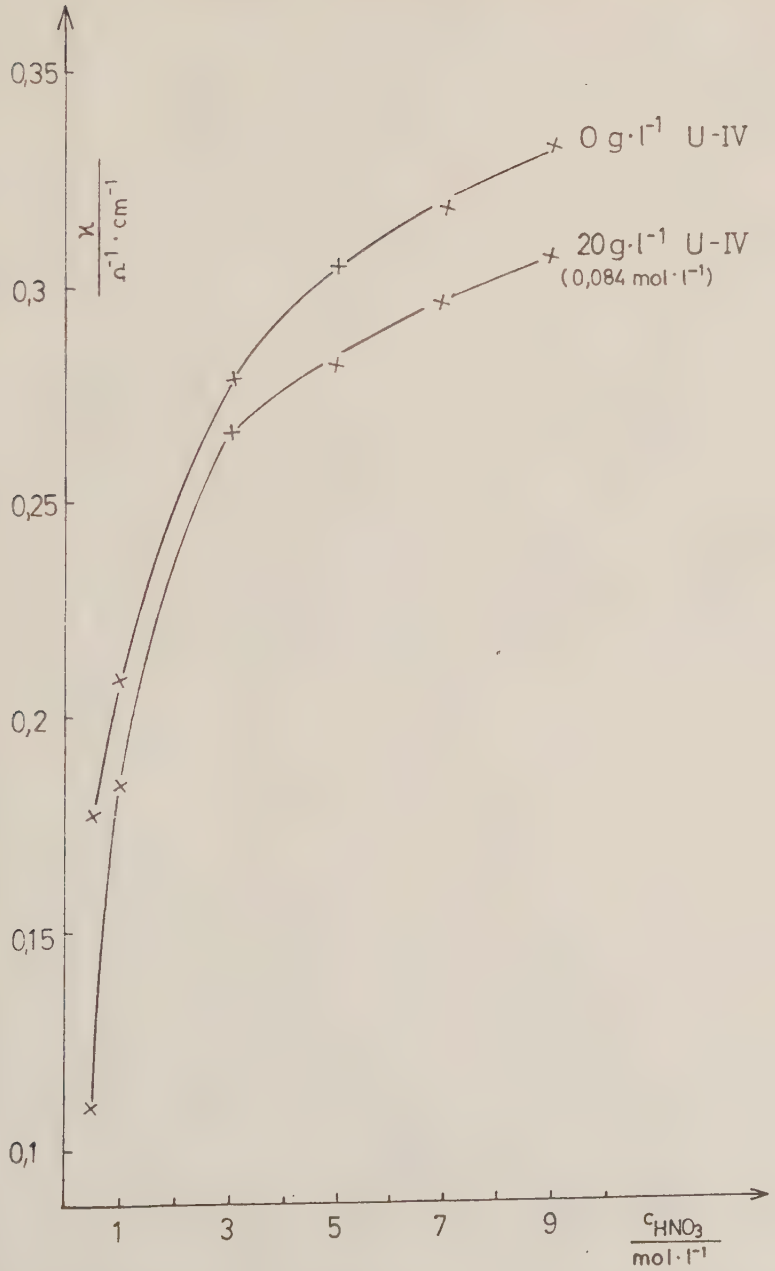


Abbildung 12

Da in der Praxis während des Purexprozesses die Uransalzlösungen nicht hundertprozentig zum vierwertigen Zustand reduziert werden, sind einige Leitfähigkeitsdaten bei definiertem Verhältnis von Uran(IV) zu Uran(VI) hier ermittelt worden.

In Abbildung 13 ist die Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit vom pH-Wert gegeben, wobei als Parameter das konstante Uran-(IV)-zu-Uran-(VI)-Verhältnis von 1:4 fungiert.
In Abbildung 14 ist die spezifische Leitfähigkeit direkt gegen die Säurekonzentration aufgetragen bei eingestelltem Uranverhältnis. Es ist zu ersehen, daß die Leitfähigkeit bei konstantem Salzverhältnis eine direkte Funktion der Säurekonzentration ist.

Abbildung 15 zeigt den Zusammenhang zwischen der spezifischen Leitfähigkeit und der Zunahme des Uran-(IV)- bzw. Abnahme des Uran-(VI)-Gehaltes bei konstanter Säurekonzentration. Unter diesen Bedingungen ist eine Abnahme der Leitfähigkeit bei steigender Uran-(IV)-Konzentration zu beobachten.

ABHÄNGIGKEIT DER SPEZ. LEITFÄHIGKEIT $\varkappa$ VOM pH-WERT DER LÖSUNGEN BEI KONST. VERHÄLTNIS DER KONZENTRATIONEN [UIV] : [UVI] = 1:4

$[U_{ges.}] = 0{,}5\,m = 119\,g \cdot l^{-1}$

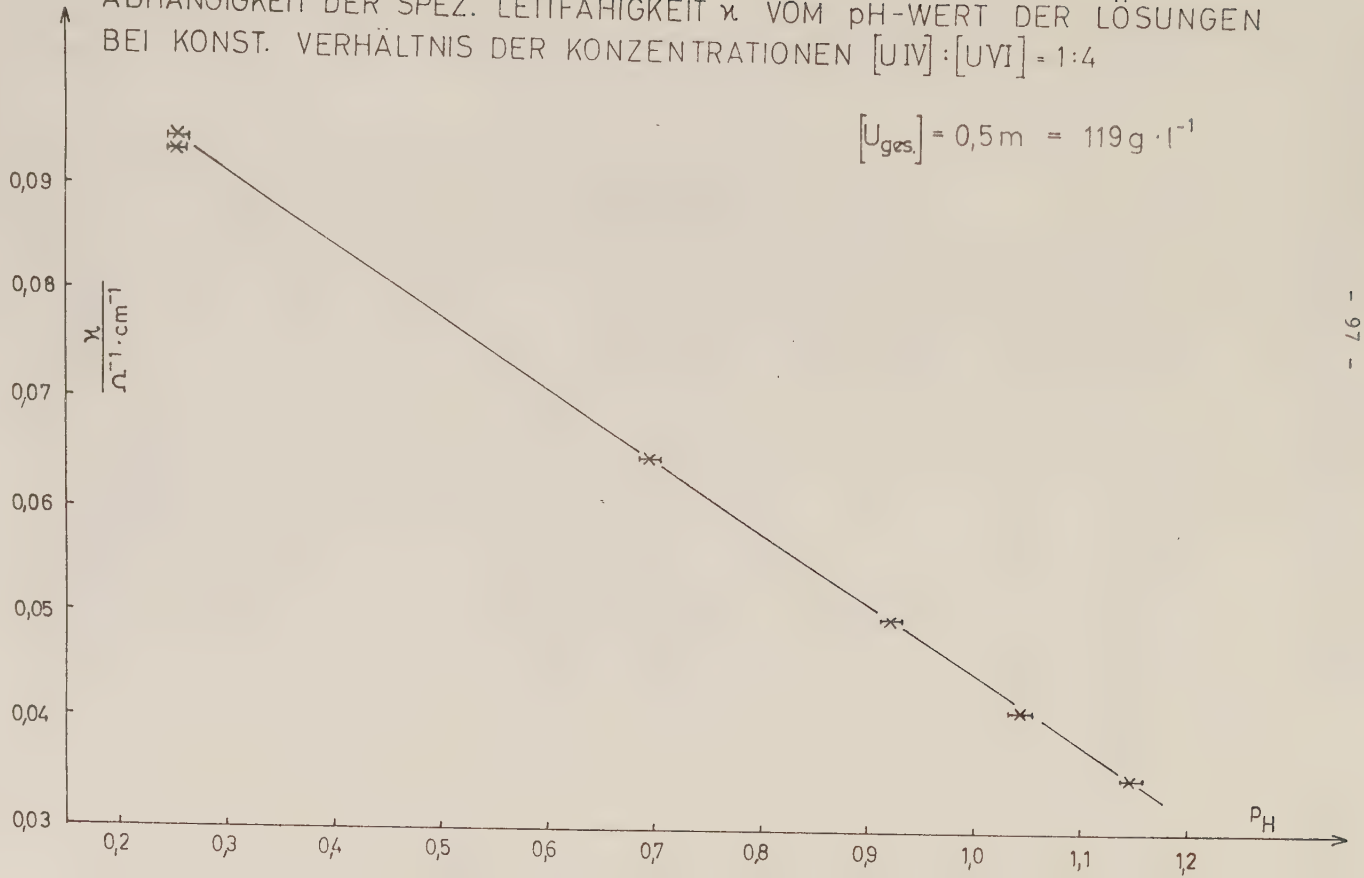
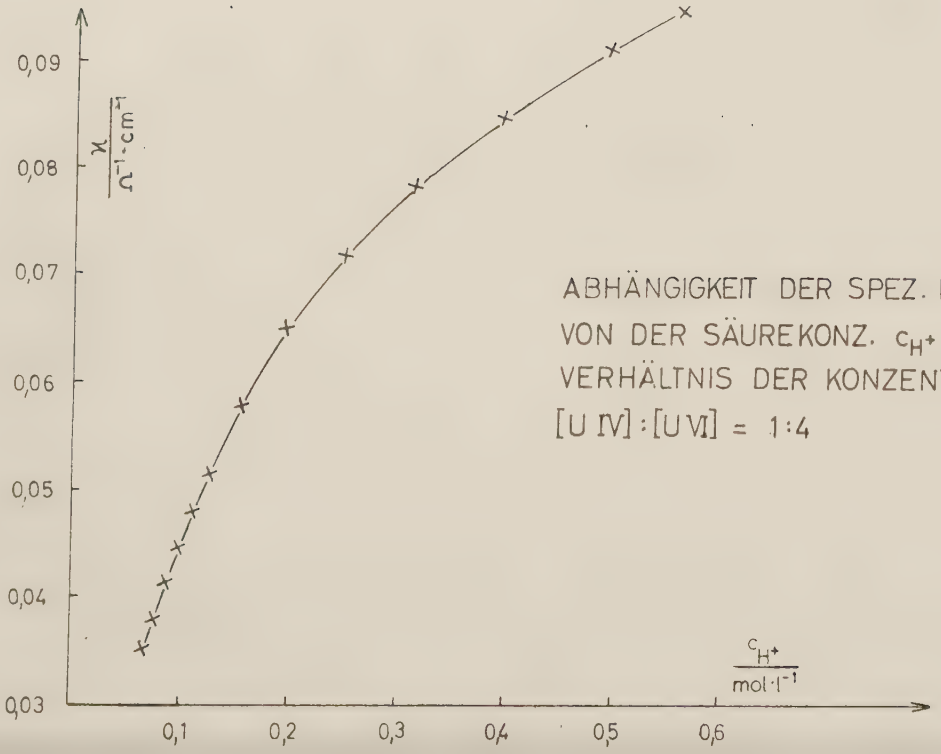


Abbildung 13



ABHÄNGIGKEIT DER SPEZ. LEITFÄHIGKEIT $\varkappa$ VON DER SÄUREKONZ. c_{H^+} BEI KONST. VERHÄLTNIS DER KONZENTRATIONEN [U IV] : [U VI] = 1:4

Abbildung 14

ABHÄNGIGKEIT DER SPEZ. LEITFÄHIGKEIT $\varkappa$
VON DER URANKONZENTRATION BEI KONST. pH-WERT

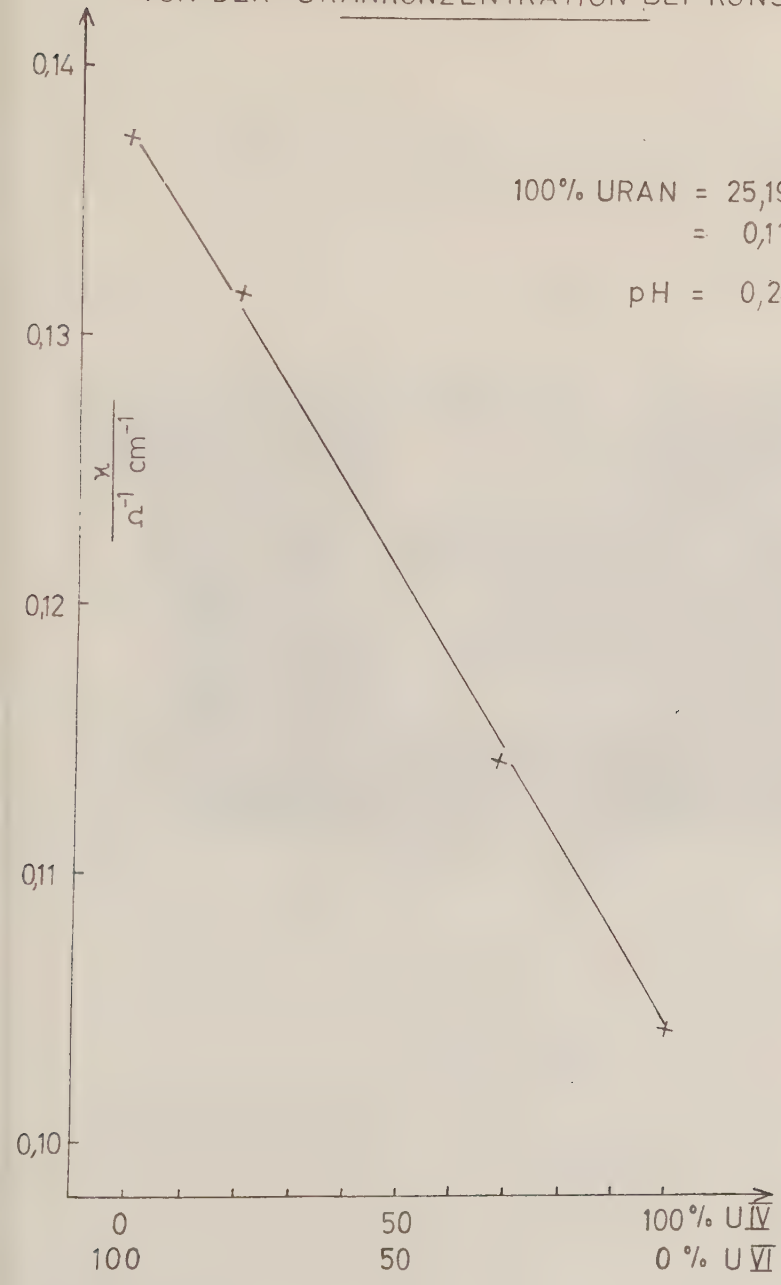


Abbildung 15

7 Diffusion

Der Diffusionskoeffizient stellt neben den aus den Leitfähigkeitsmessungen ermittelten Daten eine weitere physikalisch-chemische Grundlagengröße dar, deren Bestimmung im folgenden beschrieben werden wird.

7.1 Die Ultrazentrifuge

Die Diffusionsmessungen der vorliegenden Arbeit wurden mit einer analytischen Ultrazentrifuge der Firma Beckman Instruments Modell E durchgeführt. Das Kernstück dieser Anlage ist ein Rotor, der zwei bis acht Bohrungen enthalten kann. Diese Bohrungen bieten Platz für die analytischen Meßzellen mit den zu untersuchenden Lösungen. Mit Hilfe eines elektronischen Kontrollsystems können Untersuchungen bei konstanter Rotorfrequenz von 2000 bis 70000 min^{-1} durchgeführt werden. Bei Rotorfrequenzen von 15000 min^{-1} an aufwärts muß die den Rotor umgebende Panzerkammer (siehe Abbildung 16) evakuiert werden. Sie besteht aus Spezialstahl und wiegt im Modell E 400 kg. Einerseits soll die Kammer einen evakuierten Raum umschließen, und andererseits soll sie als Schutz gegen Unfallgefahren dienen.
Die bei der Zentrifugation in den Meßzellen ablaufenden Phänomene können mit drei verschiedenen optischen Systemen verfolgt werden:

A) mit der Schlierenoptik
B) mit der Absorptionsoptik
C) mit der Interferenzoptik.

Es ist möglich, die Vorgänge entweder kontinuierlich in einem bestimmten Zeitintervall mit Hilfe des photoelektrischen Scanners oder diskontinuierlich

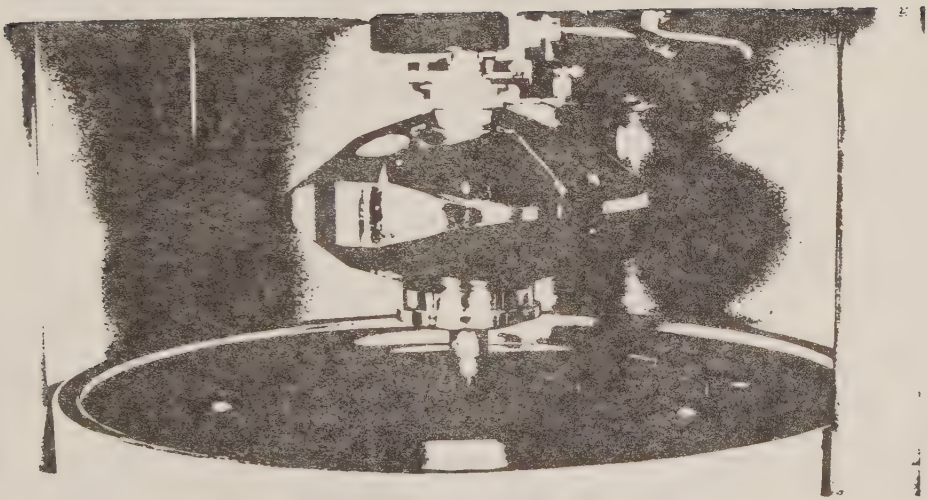


Abbildung 16 Panzerkammer der Beckman-Zentrifuge mit Zwei-Kanal-Rotor

zu ganz bestimmten Zeitpunkten mittels Photographie zu registrieren.
Zur Erzeugung des Lichtes können die in der Spektroskopie üblichen Lampen oder Laser Verwendung finden.
Abbildung 17 zeigt den schematischen Aufbau einer analytischen Ultrazentrifuge.
Den für die Problemlösung entscheidenden Teil bildet die analytische Meßzelle.

7.1.1 Die analytische Ultrazentrifugenmeßzelle

Der die Probenlösung enthaltende Teil einer analytischen Ultrazentrifugenmeßzelle ist das sogenannte Zellmittelstück. Durch in geeigneten Haltern fixierte Fenster ist das Mittelstück beidseitig gasdicht verschlossen. Diese Anordnung befindet sich in einem metallenen Hohlzylinder, der genau in der Bohrung des Rotors justierbar ist (siehe Abbildungen 18, 19 und 20).Zellmittelstücke sind in verschiedenen Größen und Formen sowie unterschiedlichen Werkstoffen erhältlich, so daß auch kleinste Mengen (0,2 ml) bzw. aggressive Substanzen untersucht werden können.
Die Meßzellenfenster bestehen entweder aus Kieselglas oder aus Saphir. Auf Grund der optischen Registriermethoden müssen sie plangeschliffen sein und bei der gemessenen Wellenlänge keine Eigenabsorption zeigen.
Die hochbeanspruchten Dichtungen aus resistentem Kunststoff müssen nach jedem Zentrifugationslauf ersetzt werden.
Um ein Rotieren ohne Unwucht des Rotors zu gewährleisten, muß in die der Meßzelle gegenüberliegende Bohrung eine Referenzzelle gleicher Masse fixiert werden. Diese Ausgleichszelle weist Spalten zur Lokalisierung der Ortskoordinate auf.

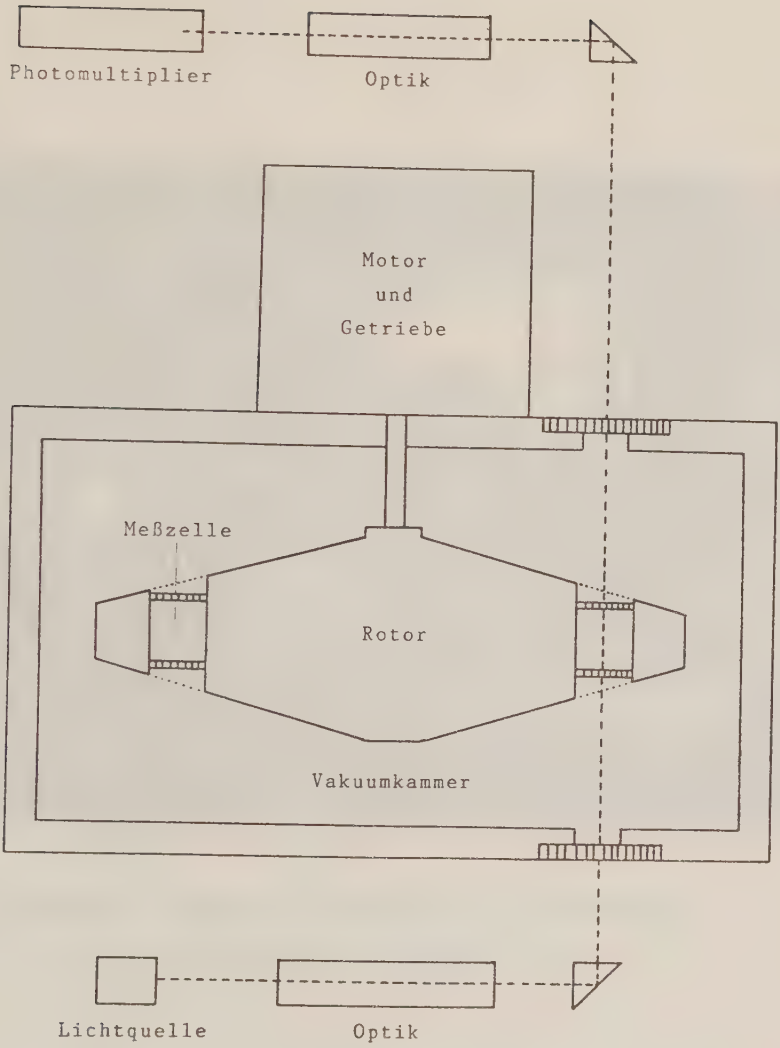


Abb.: 17 Schematischer Aufbau einer analytischen Ultrazentrifuge

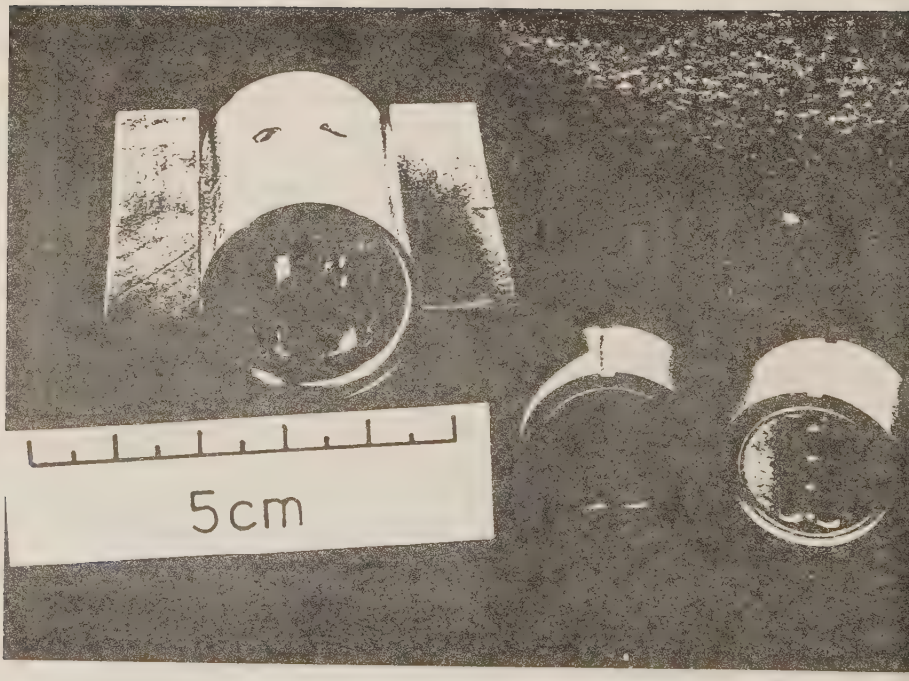


Abbildung 18 Ultrazentrifugenmeßzelle mit Zellgehäuse und Doppelsektorzellmittelstück

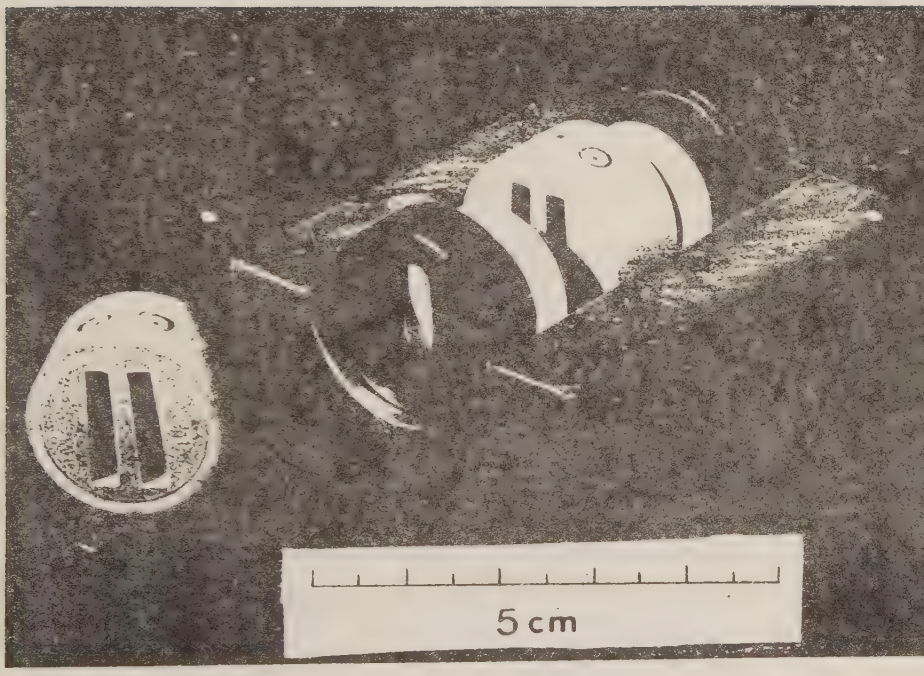
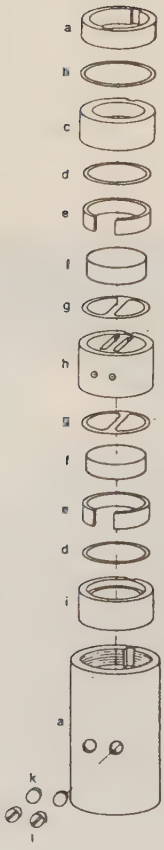


Abbildung 19 Ultrazentrifugenmeßzelle ohne Zellgehäuse und Doppelsektorzellmittelstück



a) Gewindering
b) Gewinderingbeilage
c) obere Fensterfassung
d) Fensteraußenbeilage
e) Einlage für Fensterfassung
f) Kieselglas- bzw. Saphirfenster, plan
g) Mittelstückdichtung
h) Doppelsektormittelstück
i) untere Fensterfassung
a) Zellengehäuse
k) Dichtung für Füllschraube
l) Füllschraube

Abb.20: Aufbau einer analytischen Meßzelle am Beispiel einer Doppelsektorzelle

7.2 Diffusionsmessungen

7.2.1 Theoretische Grundlagen

Diffusion ist der durch Konzentrationsgradienten hervorgerufene Transport von Materie in einer Mischung beliebigen Aggregatzustandes. Es kann sich somit um ein Gasgemisch, eine flüssige Mischung oder einen Mischkristall handeln.
In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich Diffusionsvorgänge in Elektrolytlösungen betrachtet. Berücksichtigt werden nur reine, d.h. nicht von anderen Transportmechanismen überlagerte Diffusionen in ternären Systemen.
Obwohl die Diffusionsmessungen mit Hilfe der analytischen Ultrazentrifuge durchgeführt wurden, können Kopplungen mit Sedimentationsvorgängen im vorliegenden Fall ausgeschlossen werden. Dies begründet sich durch die kleine molare Masse der untersuchten Substanzen und durch die geringe Rotorfrequenz (5200 min^{-1}), bei der die Versuche durchgeführt worden sind.
Die Diffusionsvorgänge werden quantitativ durch die Fickschen Gesetze beschrieben. Hierbei ist die Zahl der unabhängig wandernden Stoffe entscheidend. Diese braucht weder mit der Anzahl der Teilchenarten noch mit der der Komponenten nach der Phasenregel identisch zu sein /98/.
Dieser Teil der Arbeit untersucht durch Diffusionsmessungen die folgenden ternären Systeme

H_2O (1) - $U(NO_3)_4$ (2) - HNO_3 (3)
H_2O (1) - $U(ClO_4)_4$ (2) - $HClO_4$ (3)

Es handelt sich hierbei um ein System mit drei unabhängig wandernden Stoffen. So resultieren hier nur zwei unabhängige Konzentrationsvariablen, und zwar die der Urankomponente, im folgenden stets mit dem Index 2 belegt, und die der Säurekomponente, Index 3. Das Lösungsmittel Wasser wird durch den Index 1 gekennzeichnet.
Für ein derartiges System lautet das erste Ficksche Gesetz /99/:

$$-\vec{J}_2 = D_{22} \text{ grad } c_2 + D_{23} \text{ grad } c_3 \qquad \text{(D10a)}$$

$$-\vec{J}_3 = D_{32} \text{ grad } c_2 + D_{33} \text{ grad } c_3 \qquad \text{(D10b)}$$

mit $\vec{J}_i$: Diffusionsstromdichte des gelösten Stoffes i
c_i : Konzentration des gelösten Stoffes i
D_{ii}: Hauptdiffusionskoeffizient
D_{ij}: Kreuzdiffusionskoeffizient

Die Diffusionsstromdichte gibt die Stoffmenge der Substanz i an, die pro Zeit- und Flächeneinheit senkrecht durch eine Bezugsfläche strömt.
Vier Diffusionskoeffizienten sind in einem solchen ternären System zur quantitativen Beschreibung der Diffusionsvorgänge erforderlich, die zwei Hauptdiffusionskoeffizienten D_{22} und D_{33} und die beiden Kreuzdiffusionskoeffizienten D_{23} und D_{32}. Dabei beschreibt der Hauptdiffusionskoeffizient D_{22} im hier betrachteten System den molaren Stofftransport der Urankomponente, der durch ihren eignen Konzentrationsgradienten verursacht wird. Das Ausmaß eines hypothetischen Kopplungsvorganges wird durch den Kreuzdiffusionskoeffizienten erfaßt. Während das Vorzeichen der Hauptdiffusionskoeffizienten bei stabilen und metastabilen Systemen stets

positiv ist,können die Kreuzdiffusionskoeffizienten sowohl positive als auch negative Werte annehmen. Da die Messungen der Diffusionskoeffizienten mit einer analytischen Ultrazentrifuge nach dem Überschichtungsprinzip erfolgten, mußte zur Auswertung das zweite Ficksche Gesetz herangezogen werden, das in diesem Falle folgendermaßen lautet:

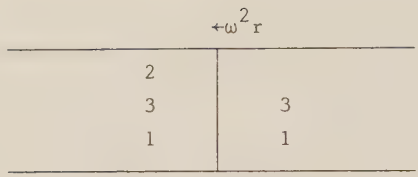
$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = \text{div} \left(D_{22} \text{ grad } c_2 + D_{23} \text{ grad } c_3 \right) \qquad \text{(D11a)}$$

$$\frac{\partial c_3}{\partial t} = \text{div} \left(D_{32} \text{ grad } c_2 + D_{33} \text{ grad } c_3 \right) \qquad \text{(D11b)}$$

Dabei ist :

$$D_{23} \neq D_{32} \qquad \text{(D12)}$$

Für eine exakte Datenanalyse unter Anwendung der Gleichungen (D11a) und (D11b) eignet sich von den drei optischen Systemen der Beckman-Ultrazentrifuge nur die Rayleighsche Interferenzoptik /100/.
Ist man aber "nur" an scheinbaren Diffusionskoeffizienten interessiert, wie das häufig bei praxisrelevanten Untersuchungen in ternären Systemen oder in Systemen mit mehr als drei Komponenten der Fall ist, so können alle drei optischen Systeme der analytischen Ultrazentrifuge eingesetzt werden.
Die Überschichtungsversuche müssen dann nach folgendem Schema durchgeführt werden :



$\omega^2 r$: Zentrifugalfeldbeschleunigung

Notwendige Voraussetzung ist hierbei, daß zu Beginn des Versuches die Säurekonzentration (3) im Kompartment A (ternäre Lösung) gleich der im Kompartment B (binäre Lösung) ist; es gilt also für

$$t = 0 \quad : \quad \text{grad } c_3 = 0$$

Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten aus Ultrazentrifugenmessungen für Lösungen sowohl in binären als auch in ternären Systemen wird mittels identischer theoretischer Beziehungen durchgeführt. Für die vorliegenden nach dem Überschichtungsprinzip erfolgten Messungen dient zur Auswertung der Versuche das zweite Ficksche Gesetz, das im binären System wie folgt lautet /62, 101-104/ :

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = \text{div} \left(D \text{ grad } c_2 \right) \qquad \text{(D13)}$$

Für eindimensionale Vorgänge vereinfacht sich Gleichung (D13) unter Annahme eines zeit- und ortskoordinatenunabhängigen Diffusionskoeffizienten zu

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} \qquad \text{(D14)}$$

x : Ortskoordinate

Bei den Versuchsbedingungen, wie sie in einer analytischen Ultrazentrifuge herrschen, erhält man als Lösung der Differentialgleichung (D14) das Fehlerintegral /103/

$$c_2 = \frac{c_o}{2}\left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^y e^{-y^2}\,dy\right) \qquad (D15)$$

mit $$y = \frac{x}{2\sqrt{D\,t}} \qquad (D16)$$

c_o : Anfangskonzentration des gelösten Stoffes 2

Mögliche Lösungen dieses Fehlerintegrals zu verschiedenen Zeiten werden in der Abbildung 21 dargestellt.
Solche Darstellungen erhält man durch Messungen mit dem photoelektrischen Scanner der Absorptionsoptik bei Diffusionsbestimmungen. Dieser Abbildung bzw. der Analyse der Gleichung (D15) kann entnommen werden, daß nur an der Stelle x=0 die Konzentration konstant und gleich $c_o/2 = c$ ist.
Da bei Elektrolytlösungen die Diffusionskoeffizienten konzentrationsabhängig sind, ist es notwendig, Auswertungen mit den verschiedenen optischen Systemen an der Stelle x=0 durchzuführen, also bei zeitlich konstanter Konzentration.
Differenziert man Gleichung (D15) nach x, so erhält man

$$\frac{\partial c_2}{\partial x} = -\frac{c_o}{2\sqrt{\pi\,D\,t}}\,\exp\left(-\frac{x^2}{4\,D\,t}\right) \qquad (D17)$$

bzw. an der Stelle x=0

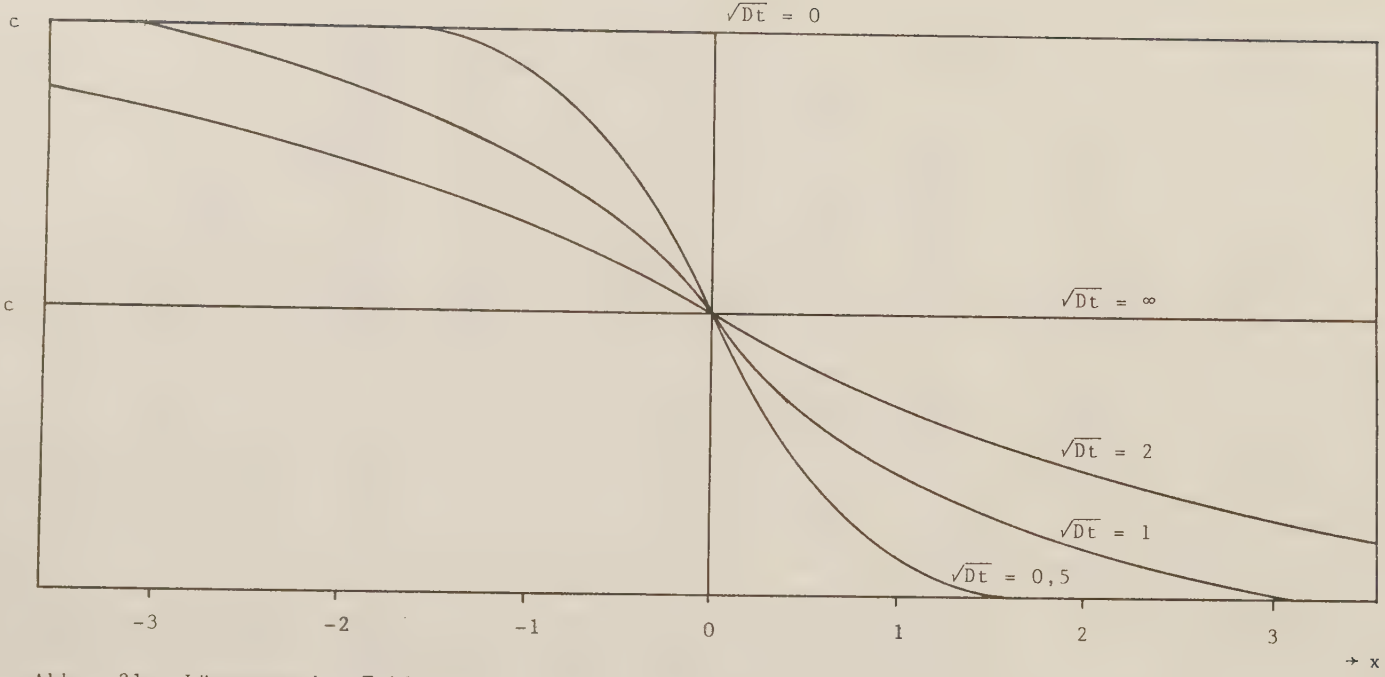


Abb.: 21 Lösungen des Fehlerintegrals mit folgenden Anfangsbedingungen

$$\left.\begin{array}{lll} c_2 = c = c_o & \text{für} & x < 0 \\ c_2 = c = 0 & \text{für} & x > 0 \end{array}\right\} \quad \text{für} \quad t = 0$$

$$\left(\frac{\partial c_2}{\partial x} \right)_{x=0} = - \frac{c_o}{2 \sqrt{\pi D t}} \qquad \text{(D18)}$$

Diese Beziehung (D18) bildet die Grundlage für die Auswertung sowohl der Schlieren- als auch der Absorptionsmessungen.
Die Ermittlung von

$$\left(\frac{\partial c_2}{\partial x} \right)_{x=0} \quad \text{bzw.} \quad c_o$$

aus den Ergebnissen der Schlieren- und der Absorptionsmessungen wird in den Kapiteln "Auswertungsprinzip von Schlieren- bzw. Absorptionsaufnahmen" eingehend erläutert.
Da die Meßzeit t zu Beginn des eigentlichen Überschichtungsvorganges nur relativ ungenau zu ermitteln ist, kann Gleichung (D18) nicht unmittelbar zur Analyse herangezogen werden.
Vielmehr trägt man

$$\left(\frac{c_o}{\left(\frac{\partial c_2}{\partial x} \right)_{x=0}} \right)^2$$

gegen die Meßzeit graphisch auf.
Aus der Steigung der Geraden

$$\left(\frac{c_o}{\left(\frac{\partial c_2}{\partial x} \right)_{x=0}} \right)^2 = 4 \pi D t + b \qquad \text{(D19)}$$

wird dann der Diffusionskoeffizient erhalten.

7.3 Die Schlierenoptik

7.3.1 Messungen mit Hilfe der Schlierenoptik

Für die Ermittlung des Diffusionskoeffizienten von Urantetranitrat bzw. Urantetraperchlorat im ternären System $U(NO_3)_4$ - HNO_3 - H_2O bzw. $U(ClO_4)_4$ - $HClO_4$ - H_2O kann die Schlierenoptik eingesetzt werden. Diese Verfahren liefert die Summe sämtlicher in der Lösung vorhandenen Konzentrationsgradienten.
Die betreffenden Messungen wurden wie folgt durchgeführt:
Zur Lichterzeugung der Wellenlänge λ = 482nm dient eine Quecksilberhochdrucklampe (General Electric Company, Modell AH-6), die mit dem nachgeschalteten Wrattenfilter (Nr. 77A) kombiniert ist.
Für die Diffusionsmessungen findet eine modifizierte Doppelsektorzelle Verwendung, die in einem Zweikanalrotor fixiert worden ist. Die beiden Küvettensektoren des Zellmittelstückes dieser Zelle sind mittels zweier Kapillarbohrungen miteinander verbunden. Beim Versuchsablauf wandert das Lösungsmittel von Sektor B durch eine der beiden Kapillaren in den Sektor A, was zur Überschichtung der Lösung führt. Die zweite Kapillarbohrung dient nur zum Druckausgleich zwischen den beiden Sektoren. Beide Kapillaren müssen so dimensioniert sein, daß ohne Zentrifugalfeld kein Durchfluß der Flüssigkeiten auftritt.
Die Rotorfrequenz beträgt bei den Diffusionsmessungen $5200 min^{-1}$, die Versuchstemperatur 298,15K.
Die Schlierenbilder werden auf Photoplatten in einem Zeitintervall von 60 Sekunden aufgenommen. Es werden bei jedem Versuch 5 Aufnahmen gemacht, was zu einer Bildsequenz, wie in Abbildung 22 dargestellt, führt.

a : Brechungsindexgradientenkurve der Lösung
b : Brechungsindexgradientenkurve des Lösungsmittels
RLM : Referenzlinie Meniskus
RLB : Referenzlinie Boden

t_1 = 0 s
t_2 = 60 s
t_3 = 120 s
t_4 = 180 s
t_5 = 240 s

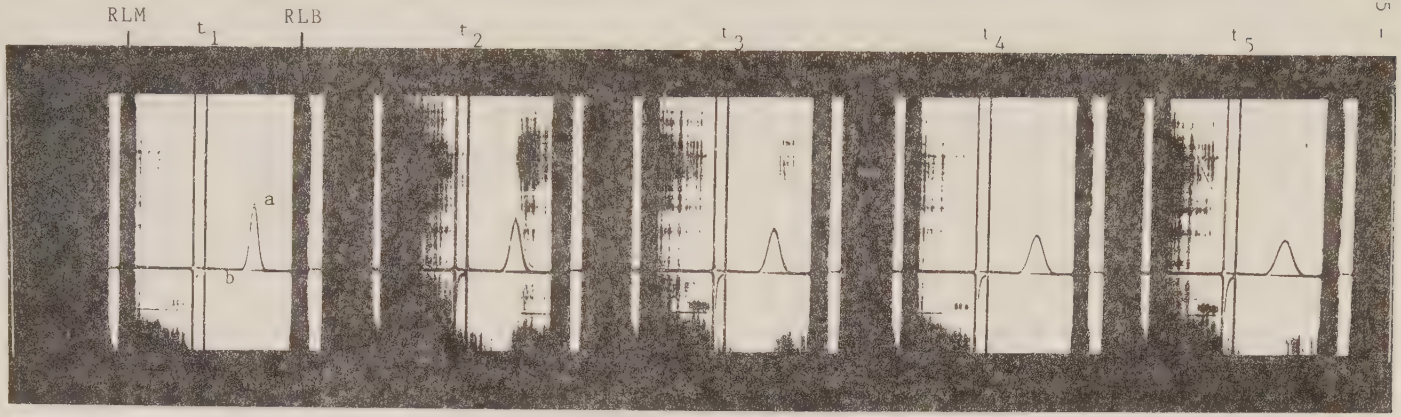


Abb.: 22 Experimentelle Schlierenaufnahme einer Diffusionsmessung
$c(U(NO_3)_4) = 2{,}32\ 10^{-2}$ mol l^{-1} ; $c(HNO_3) = 0{,}5$ mol l^{-1}

Die Photogramme werden in zwölffacher Vergrößerung auf Papier übertragen und wie in Abschnitt 7.3.2 beschrieben ausgewertet.

7.3.2 Auswertungsprinzip von Schlierenaufnahmen

Bei Schlierenmessungen wird der Konzentrationsverlauf indirekt durch Messung des Brechungsindexgradienten $\partial n/\partial r$ erhalten.

n : Brechungsindex

$r=x$: Radius (Ortskoordinate)

Dabei wurden sämtliche Versuche mit Doppelsektormittelstücken nach dem Überschichtungsprinzip durchgeführt.

Die Schlierenoptik liefert ein Diagramm (Abb. 22), das den Verlauf des Brechungsindexgradienten der Lösung und des Lösungsmittels wiedergibt.

Die Grundlage der Auswertung der Schlierenmessungen bildet, wie auch bei den Absorptionsmessungen, die Gleichung (D19). Die in dieser Gleichung auftretenden Größen

c_o und $\left[\frac{\partial c_2}{\partial x}\right]_{x=0}$ können durch Messung

des Brechungindexgradienten ersetzt werden.

Nach der Kettenregel gilt

$$\frac{\partial n}{\partial x} = \frac{\partial n}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \qquad \text{(D20)}$$

Es folgt für $\left[\frac{\partial c_2}{\partial x}\right]_{x=0}$ unmittelbar

$$\left[\frac{\partial c_2}{\partial x}\right]_{x=0} = \frac{1}{\frac{\partial n}{\partial c_2}} \left[\frac{\partial n}{\partial x}\right]_{x=0} = \frac{1}{\frac{\partial n}{\partial c_2}} H_{max} \qquad \text{(D21)}$$

mit $H_{max} \equiv \left(\frac{\partial n}{\partial x}\right)_{x=0}$ (D22)

Die Größe $\partial n/\partial c$ heißt Brechungsindexinkrement. Bei Elektrolytlösungen wird die Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsindex durch die folgende Beziehung beschrieben

$$n = n_o + \frac{\partial c}{\partial n} c \qquad \text{(D23)}$$

n : Brechungsindex der Lösung

n_o : Brechungsindex des reinen Lösungsmittels

Mit der Gleichung (D24) wird aus dem Schlierendiagramm die Anfangskonzentration c_o bestimmt (s.Abb.22)

$$c_o = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial c_2}{\partial x} dx \qquad \text{(D24)}$$

Unter Verwendung von (D21) folgt

$$c_o = \frac{1}{\frac{\partial n}{\partial c_2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial n}{\partial x} dx = \frac{1}{\frac{\partial n}{\partial c_2}} \overset{*}{A} \qquad \text{(D25)}$$

mit $\overset{*}{A} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial n}{\partial x} dx$ (D26)

Der Wert $\overset{*}{A}$ kann aus den Schlierenaufnahmen unmittelbar mit Hilfe eines Planimeters erhalten werden. Unter Einsetzen von (D25) und (D21) in (D19) ergibt sich Gleichung (D27).

$$\left(\frac{\overset{*}{A}}{H_{max}}\right)^2 = 4\,\pi\,D\,t + b \qquad \text{(D27)}$$

Gleichung (D27) bildet unmittelbar die Grundlage zur Auswertung von Schlierenmessungen, da aus dem funktionellen Zusammenhang

$$\left(\frac{\overset{*}{A}}{H_{max}}\right)^2 = f\,(\,t\,)$$

direkt der Diffusionskoeffizient als Quotient der Geradensteigung durch 4π errechenbar ist.
In Abbildung 23 ist exemplarisch die schlierenoptische Ermittlung des Diffusionskoeffizienten von $U(NO_3)_4$ in 0,5 mol l^{-1} HNO_3-Lösung dargestellt; die Salzkonzentration hat einen Wert von 2,32 10^{-2} mol l^{-1}.

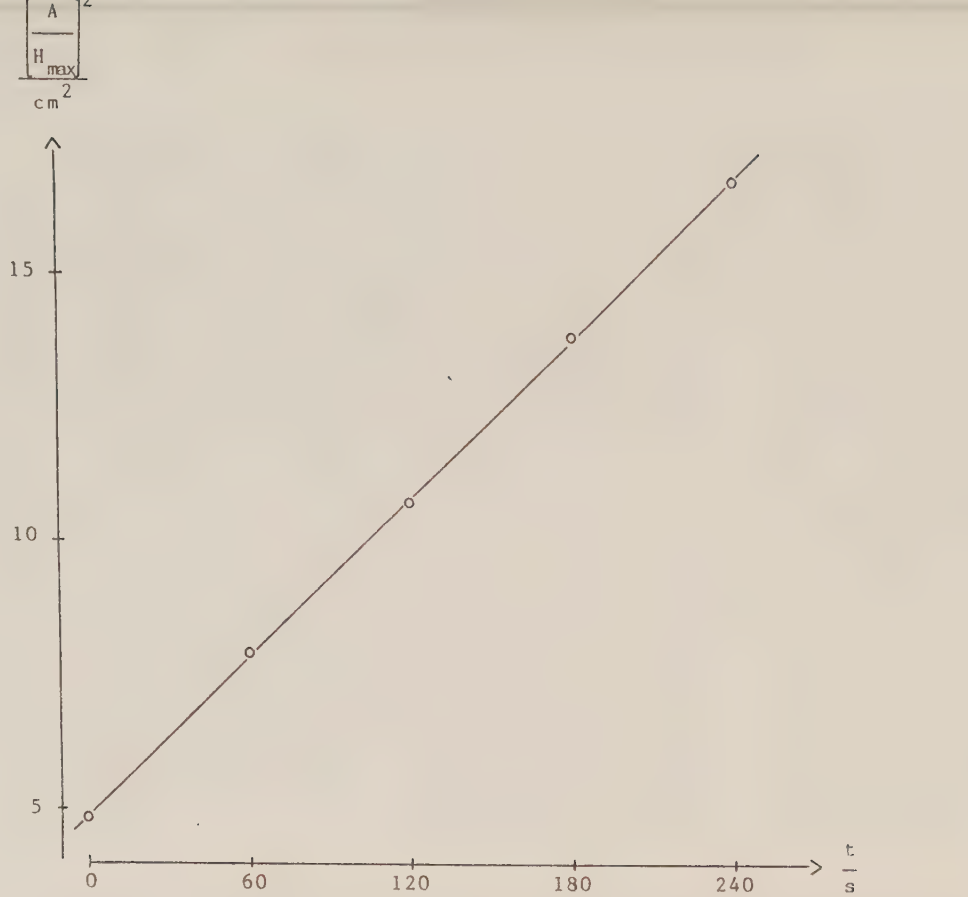


Abb.: 23 Schlierenoptische Ermittlung des Diffusionskoeffizienten von $U(NO_3)_4$ in wäßriger HNO_3

7.4 Die Absorptionsoptik

7.4.1 Messungen mit Hilfe der Absorptionsoptik

Insbesondere bei Mehrkomponentensystemen ist der Einsatz der Absorptionsoptik außerordentlich vorteilhaft, da die Diffusion des interessierenden Ions in seinen verschiedenen im gegebenen System vorliegenden Teilchenarten unabhängig von der Gegenwart anderer Komponenten direkt verfolgt werden kann. Die Messung liefert also die Diffusionsgeschwindigkeit der Ionenkomponente. Dagegen zeigt die Schlierenoptik die Summe sämtlicher in der Lösung vorhandenen Konzentrationsgradienten.
Die Absorptionsoptik liefert als Meßgröße die Transparenz. Durch den Einbau eines photoelektrischen Scanners mit nachgeschalteter Elektronik erhält man jetzt als Meßgröße die Extinktion, die im Gültigkeitsbereich des Lambert-Beerschen Gesetzes proportional zur Konzentration ist. Für diese Optik wird getriggertes Licht verwendet, das die ungleiche Beleuchtung infolge der Zellrotation beseitigt.
Mittels eines Monochromators kann diejenige Wellenlänge der Lichtquelle ausgewählt werden, für die der Extinktionskoeffizient des zu untersuchenden Ions einen geeigneten Wert annimmt; im vorliegenden Fall wurde $\lambda = 482nm$ gewählt.
Das Abtastsystem (Scanner) besteht aus einem Photomultiplier, der in jede Position des Strahlenganges gefahren werden kann und jeden lichtelektrischen Impuls registriert, sowie aus einem Verstärker und einem Schreiber.
Für die Diffusionsmessungen mit der Absorptionsoptik wurden der Zweikanalrotor und die in dem

Kapitel Schlierenoptik beschriebene Meßzelle sowie eine für diese Optik geeignete Referenzzelle verwendet.
Die Rotorfrequenz betrug 5200min^{-1}, die Temperatur 298,15K.
Auf dem Schreiber des Scanners erscheint eine Meßkurve, die die Extinktion in Abhängigkeit von der Meßzeit und einer Ortskoordinate zeigt (s.Abb.24). Aus dieser Meßkurve kann dann der Diffusionskoeffizient, wie im Abschnitt 7.4.2 beschrieben, ermittelt werden.

7.4.2 Auswertungsprinzip von Absorptionsaufnahmen

Die Absorptionsoptik der analytischen Ultrazentrifuge liefert als Meßgröße nicht direkt die Extinktion A als Funktion des Ortes x bzw. r, da der Scanner-Verstärker nicht linear arbeitet. (s.Abb.24).
Auf Grund dieser Nichtlinearität des Scanner-Verstärkers müssen zu Beginn jeder Messung Eichstufen (calibration steps) aufgezeichnet werden. Diese Eichstufen sind verschieden in ihrer Größe, d.h. zu einer vorgegebenen Extinktionsdifferenz $\Delta A=A_2-A_1$ gehören je nach den Werten von A_1 und A_2 unterschiedliche Differenzen des Schreiberausschlages. Um die Extinktion aus den gemessenen Werten des Schreiberausschlages zu erhalten, ist die Ausmessung der Eichstufen unbedingt erforderlich. Die Ermittlung der gesuchten Extinktion aus den Schreiberdaten erfolgt numerisch unter Verwendung eines Polynoms der folgenden Art /105/:

$$y = a_1A + a_2A^2 + ...+ a_mA^m \qquad (D28)$$

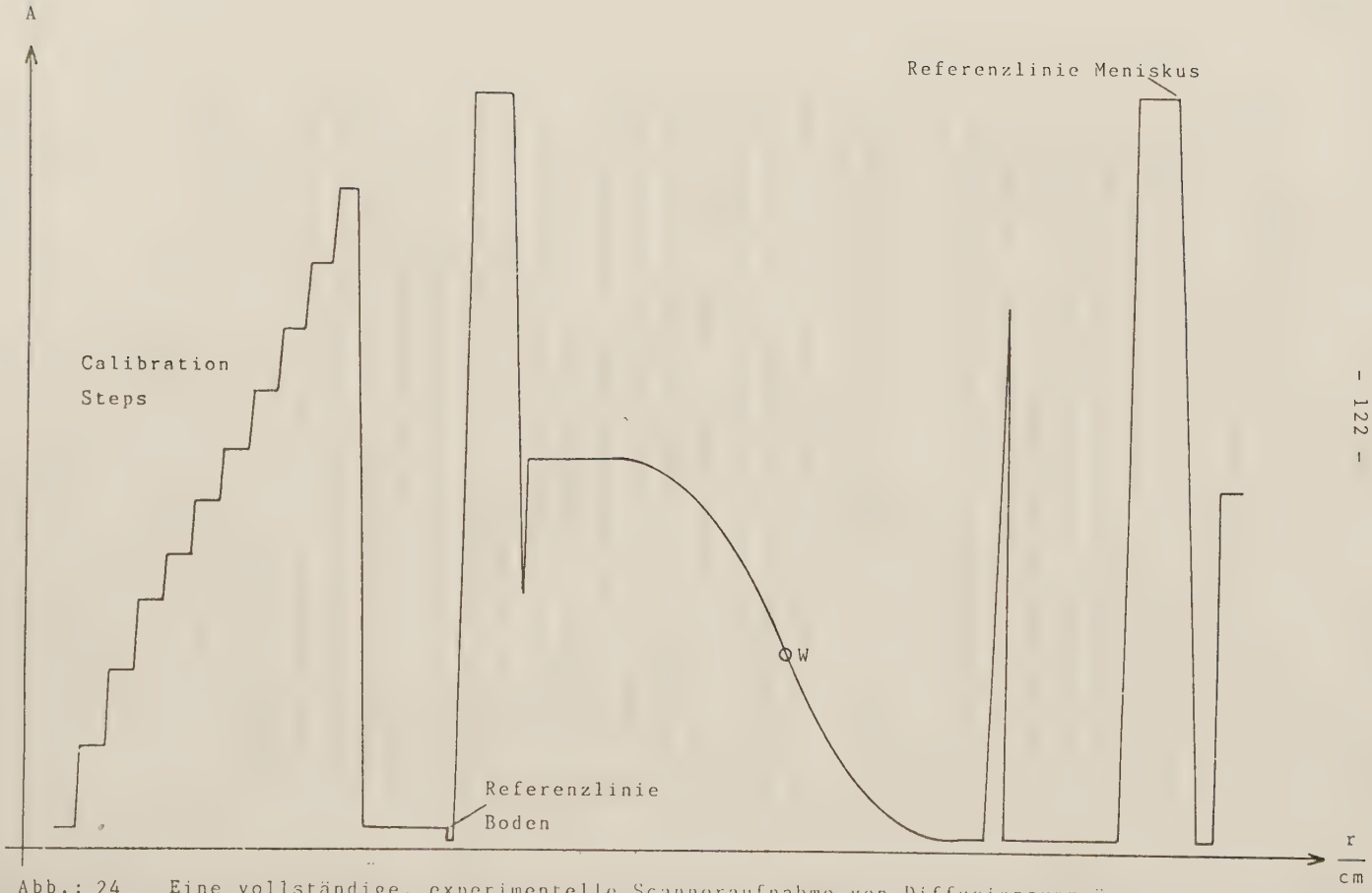


Abb.: 24 Eine vollständige, experimentelle Scanneraufnahme von Diffusionsvorgängen mit einer analytischen Ultrazentrifuge

mit

y : Schreiberausschlag

A : Extinktion

m : Grad des Polynoms (hier m=5)

Die Bestimmung der Koeffizienten a_1 bis a_5 vollzieht sich nach der Methode der kleinsten Quadrate. Nach der Ermittlung dieser Koeffizienten muß für jeden gemessenen Wert des Schreiberausschlages y_i die Extinktion A_i berechnet werden. Das geschieht unter Anwendung der Newton-Näherung. Danach ergibt sich bekanntlich der verbesserte Wert A_2 aus

$$A_2 = A_1 - \frac{y\,(A_1)}{y'(A_1)} \qquad \text{(D29)}$$

Da die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes im vorliegenden Fall vorausgesetzt werden kann, gilt

$$A \sim c_2 \qquad \text{(D30)}$$

Aus Gleichung (D18) folgt nun unmittelbar mit (D30)

$$\left[\frac{\partial A}{\partial x}\right]_{x=0} = - \frac{A_o}{2\sqrt{\pi\ D\ t}} \qquad \text{(D31)}$$

bzw. unter Berücksichtigung des Fehlers der Meßzeit (s.Kap. 7.2.1)

$$y = \left[\frac{A_o}{\left[\frac{\partial A}{\partial x}\right]_{x=0}}\right]^2 = 4\ \pi\ D\ t\ +\ b \qquad \text{(D32)}$$

$A_{max} = A_o$: Extinktion bei der Konzentration c_o

Trägt man die Funktion y gegen die Zeit t auf, so erhält man eine Gerade mit der Steigung

$$\frac{dy}{dt} = 4 \pi D \qquad \text{(D33)}$$

Ein Beispiel einer solchen Auftragung der Diffusion im ternären System zeigt die Abbildung 25.
Ein Fehler bei der Bestimmung des Beginns der Überschichtung bewirkt nur eine Parallelverschiebung der Geraden (D32) und hat somit keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Steigung und damit auch keinen auf die des Diffusionskoeffizienten, wenn die nachfolgenden Zeiten exakt gemessen werden.

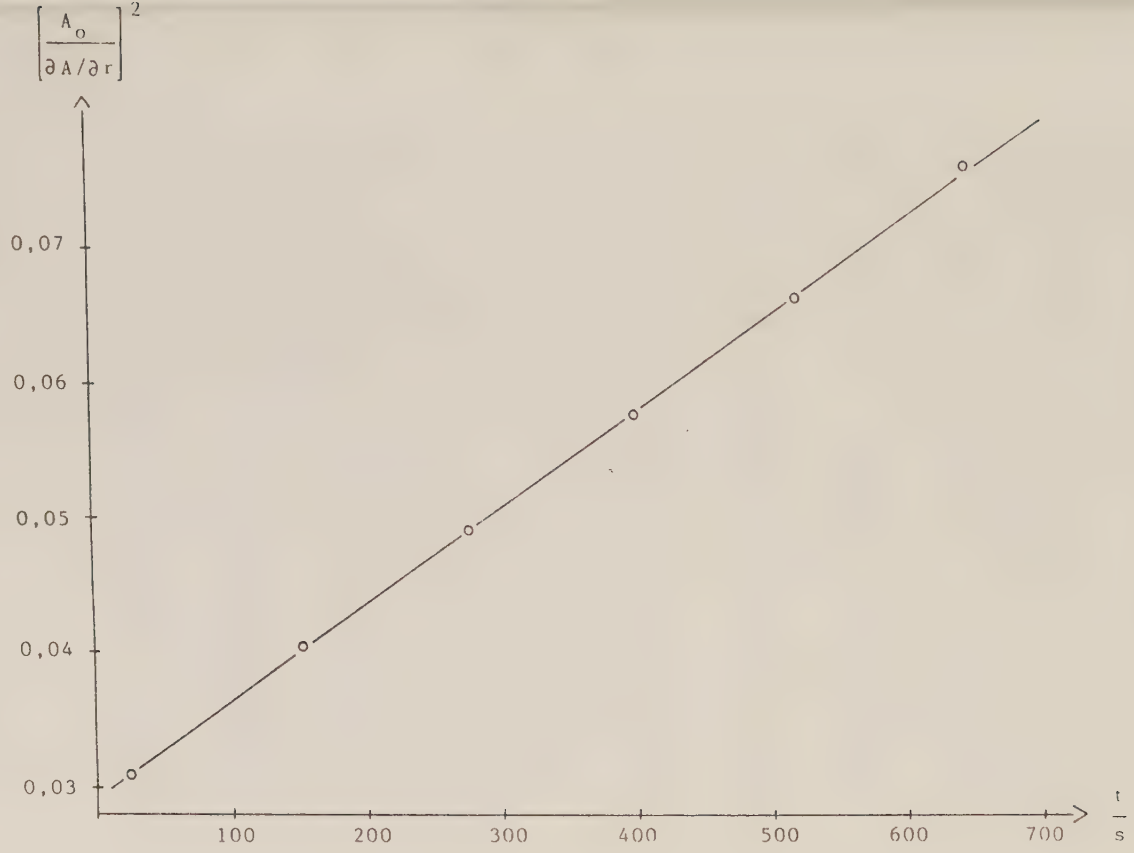


Abb.: 25 Absorptionsoptische Ermittlung des Diffusionskoeffizienten von $U(ClO_4)_4$ in wäßriger $HClO_4$

7.5 Meßwerte und Diskussion der Diffusionsmessungen

Für jede Bestimmung des Diffusionskoeffizienten einer eingestellten Konzentration wurden sowohl das schlierenoptische als auch parallel dazu das Absorptions-Verfahren eingesetzt. Die Schlierenmethode als refraktometrisches Verfahren erfaßt, wie in den vorhergehenden Kapiteln erläutert, pauschal die Konzentrationsveränderungen der Urankomponente (2) und der Säurekomponente (3) gemäß der Gleichung (D34)

$$\frac{\partial n}{\partial x} = \frac{\partial n}{\partial c_2}\frac{\partial c_2}{\partial x} + \frac{\partial n}{\partial c_3}\frac{\partial c_3}{\partial x} \qquad \text{(D34)}$$

$\frac{\partial n}{\partial x}$: Brechungsindexgradient

$\frac{\partial n}{\partial c_i}$: Brechungsindexinkrement des Stoffes i

$\frac{\partial c_i}{\partial x}$: Konzentrationsgradient des Stoffes i

Die Ermittlung des scheinbaren Diffusionskoeffizienten erfolgte durch Überschichtungsversuche, wie sie in Abschnitt 7.2.1 beschrieben worden sind. Voraussetzung ist hierbei die Gleichheit der Säurekonzentrationen in den beiden Kompartments zum Zeitpunkt t=0, was durch Einstellung der Salpetersäure- bzw. Perchlorsäure-Konzentration auf 0,5 mol l^{-1} eingehalten wurde.
Der unter Anwendung der Gleichung (D18) aus Schlierenmessungen errechnete scheinbare Diffusionskoeffizient

ist nur dann gleich dem Hauptdiffusionskoeffizienten D_{22}, wenn der Kreuzdiffusionskoeffizient D_{23} gleich Null ist (siehe Gleichung (D10a)), d.h., wenn der durch den Gradienten der Urankonzentration verursachte molekulare Stofftransport der Säure vernachlässigbar klein ist.

Um nun den Unterschied zwischen dem mit der Schlierenoptik ermittelten scheinbaren Diffusionskoeffizienten und dem Hauptdiffusionskoeffizienten zu bestimmen, wurde durch Einsatz der Absorptionsoptik versucht, den Hauptdiffusionskoeffizienten direkt zu ermitteln. Die Absorptionsoptik mit dem photoelektrischen Scanner registriert, wie in den vorhergehenden Kapiteln erläutert, direkt das Konzentrationsprofil der Urankomponente, wenn bei den Diffusionsmessungen eine bestimmte Wellenlänge verwendet wird, bei der nur das Uran(IV) das ausgestrahlte Licht absorbiert. Während des Diffusionsvorganges ändert sich entsprechend dem ersten Fickschen Gesetz die Säurekonzentration, die ursprünglich in beiden Kompartments gleich war. Durch diesen jetzt gebildeten Gradienten der Säurekonzentration wird selbstverständlich die Diffusionsgeschwindigkeit der Urankomponente beeinflußt. Erfolgt jedoch die Ermittlung des Diffusionskoeffizienten der Uranverbindung zu kleinen Zeiten, bzw. wird auf die Versuchszeit t=0 extrapoliert, so kann der erwähnte Konzentrationsgradient der Säure vernachlässigt werden. Dies bedeutet, daß mit der Absorptionsoptik direkt der Hauptdiffusionskoeffizient bestimmt wird.

Unter Beachtung der oben geschilderten Bedingungen wurden die Diffusionsmessungen durchgeführt, bei denen gleichzeitig Photogramme mit Hilfe der Schlierenoptik aufgenommen und das Konzentrations-

profil mit dem photoelektrischen Scanner registriert wurden. Die Temperatur der Lösungen betrug immer 298,15K.

Die im System $U(NO_3)_4$ - HNO_3 - H_2O ermittelten Werte sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Bei dem Tabellenwert c_{02} handelt es sich um die Konzentration, die sich bei der Diffusion am Isokonzentrationspunkt W einstellte(s.Abb.24), d.h. sie war die Bezugskonzentration für den Diffusionskoeffizienten D(c). Bei der Überschichtung mit reinem Lösungsmittel ($c(HNO_3)$=0,5 mol l^{-1}; c_2=0) galt $c_{02} = c_a/2$ (c_a = Anfangskonzentration). Wurden Überschichtungen mit geringer konzentrierten Lösungen (c_b) durchgeführt, ergab sich

$$c_{02} = (c_a + c_b)/2.$$

Die beiden optischen Systeme lieferten Diffusionskoeffizienten, die sich im Durchschnitt um $\pm$0,4% unterschieden. Diese Differenz lag innerhalb der experimentellen Genauigkeit, was die diffusionstheoretische Folgerung bedingt, daß der scheinbare Diffusionskoeffizient gleich dem Hauptdiffusionskoeffizienten ist. Somit ist der durch einen Konzentrationsgradienten des Urantetranitrates verursachte Stofftransport der Salpetersäure vernachlässigbar klein, so daß gelten muß

$$|D_{23}| << D_{22}$$

Eine Ausage über das mögliche Vorzeichen des Kreuzdiffusionskoeffizienten ist auf Grund dieser Messungen nicht zu treffen.

Die Ergebnisse der Diffusionskoeffizientenbestimmung von $U(NO_3)_4$ in 0,5 mol l^{-1} HNO_3 bei 298,15K sind, resultierend aus Tabelle 6 in Abbildung 26 graphisch dargestellt.

Diffusionskoeffizienten von $U(NO_3)_4$

im System

$U(NO_3)_4 - HNO_3 - H_2O$

$c(HNO_3) = 0,5 mol \cdot l^{-1}$

	Technik der D - Bestimmung	
	Absorptionsoptik (o)	Schlierenoptik (x)
$c_{02} \cdot 10^2$ ($mol \cdot l^{-1}$)	$D \cdot 10^6$ ($cm \cdot s^{-1}$)	$D \cdot 10^6$ ($cm \cdot s^{-1}$)
0,68	5,78	5,73
0,93	5,64	5,65
1,24	5,57	5,61
1,24	--	5,57
1,49	5,51	5,52
1,86	5,46	5,46
2,12	5,79	5,80
2,32	5,92	6,00
2,83	6,04	6,01
3,72	5,95	5,90
4,96	5,57	5,59
6,20	5,23	5,21

Tabelle 6

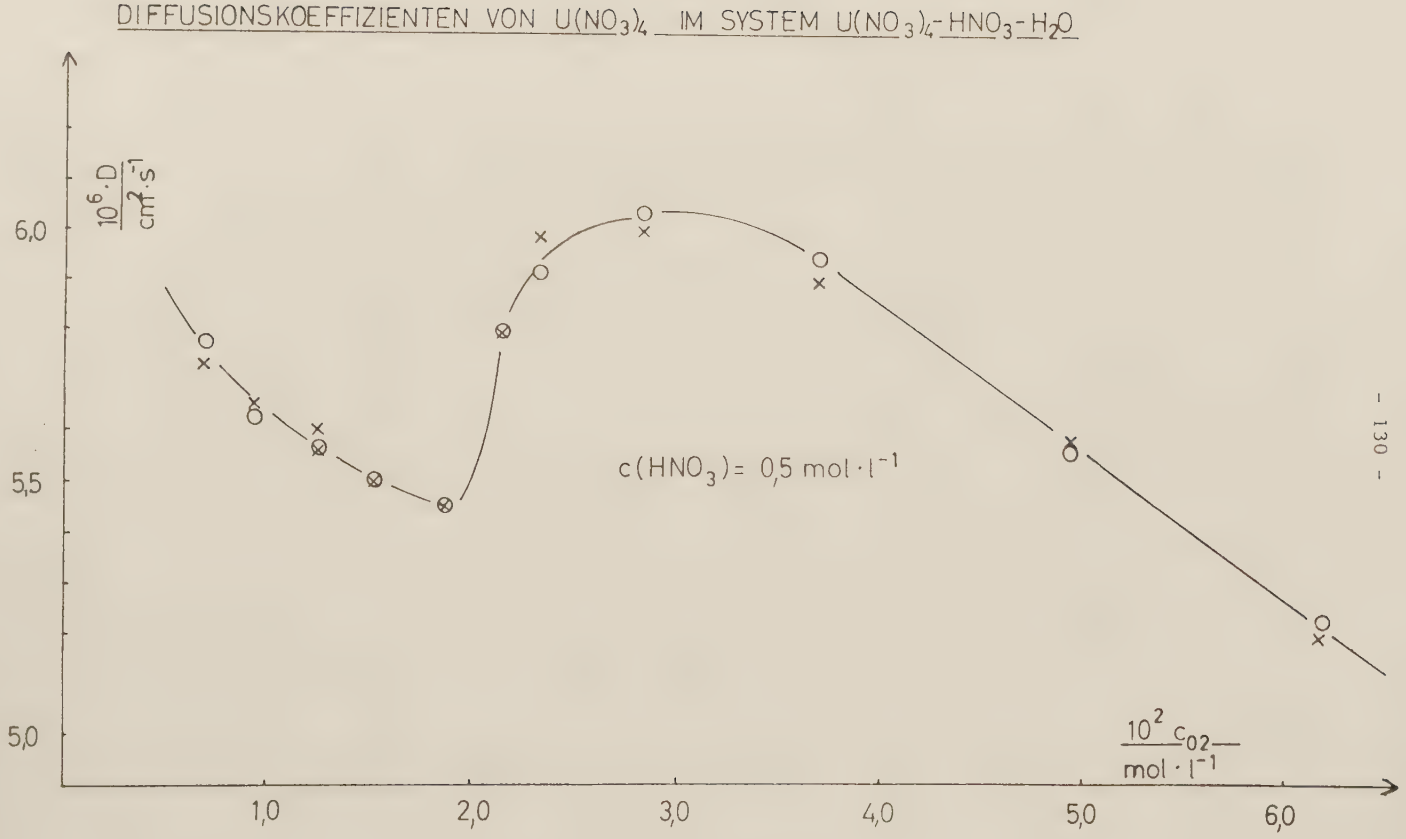


Abbildung 26

In dem im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfaßten Konzentrationsbereich von

$$0{,}68\ 10^{-2} \leq c(U(NO_3)_4) \leq 6{,}20\ 10^{-2}$$

sind zwei Extrema zu beobachten, und zwar ein Minimum bei $c(U(NO_3)_4) = 1{,}85\ 10^{-2}$ mol l^{-1} und ein Maximum bei $c(U(NO_3)_4) = 2{,}82\ 10^{-2}$ mol l^{-1} .

Der in der Abbildung 26 dargestellte Kurvenverlauf ähnelt demjenigen anderer ternärer Systeme, wobei jedoch eine nicht systematische Veränderung der Extrema auffällt /106-108/.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß der in ternären Systemen beobachtete Konzentrationsverlauf der Diffusionskoeffizienten zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht durch einfache modellmäßige Vorstellungen erklärt werden kann. Dies bedeutet, daß auch keine quantitative Abhängigkeit zwischen dem Diffusionskoeffizienten in ternären Systemen und dem Ionenradius bzw. der Molmasse der betreffenden Substanzen besteht.

Miller /109/ und Haase /110/ konnten zeigen, daß es auch keinen quantitativen Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der Viskosität der Lösung gibt.

Mein Versuch,die Kurven über die Änderung der Teilchenzusammensetz ung zu erklären, führt auch zu keinem befriedigenden Resultat. Die Grundlage dieser Überlegungen ist die Möglichkeit des Vorhandenseins verschiedener Hydrolyse- und Komplexbildungsprodukte. Dazu sind in dem gemessenen Konzentrationsintervall Modellrechnungen bezüglich der unterschiedlichen Teilchenarten durchgeführt worden. Die Modellrechnungen bedingen die exakte Kenntnis von Hydrolyse- und Komplexbildungskonstanten. In der Literatur herrscht eine große Vielfalt dieser Werte, wobei

die jeweilige Methode der Ermittlung der Konstanten eine intime Kenntnis der Problematiken des Verfahrens vom Leser verlangt. Es ist somit notwendig, eine persönliche Wichtung bezüglich der Bestimmungsmethode und des Autors durchzuführen. Diese Gedanken führen zur Verwendung der benutzten Konstanten, wenn man den im folgenden beschriebenen Modellansatz verfolgt.

System : $U(NO_3)_4 - HNO_3 - H_2O$

a)Komplexe : $U^{4+} + NO_3^- \rightleftharpoons U(NO_3)^{3+}$

$$K_1 = \frac{c(U(NO_3)^{3+})}{c(U^{4+})\ c(NO_3^-)}$$

$$U^{4+} + 2NO_3^- \rightleftharpoons U(NO_3)_2^{2+}$$

$$K_2 = \frac{c(U(NO_3)_2^{2+})}{c(U^{4+})\ (c(NO_3^-))^2}$$

b)Hydrolyse : $U^{4+} + H_2O \rightleftharpoons U(OH)^{3+} + H^+$

$$K_3 = \frac{c(U(OH)^{3+})\ c(H^+)}{c(U^{4+})}$$

c)Massenbilanz : c(U)= analytische Urankonzentration

$$c(U) = c(U^{4+}) + c(U(NO_3)^{3+}) + c(U(NO_3)_2^{2+}) + c(U(OH)^{3+})$$

d)Ladungbilanz : $$c(NO_3^-) = c(H^+) + 4c(U^{4+}) + 3c(U(NO_3)^{3+}) + 2c(U(NO_3)_2^{2+}) + 3c(U(OH)^{3+})$$

Daraus folgen die Bestimmungsgleichungen für die einzelnen zu berechnenden Teilchenarten:

$$c(U^{4+}) = c(U)\ \{\ 1 + K_1 c(NO_3^-) + K_2 (c(NO_3^-))^2 + K_3 (c(H^+))^{-1}\ \}^{-1}$$

$$c(U(NO_3)^{3+}) = K_1\ c(U^{4+})\ \ c(NO_3^-)$$

$$c(U(NO_3)_2^{2+}) = K_2\ c(U^{4+})\ \ (c(NO_3^-))^2$$

$$c(U(OH)^{3+}) = K_3\ c(U^{4+})\ \ (c(H^+))^{-1}$$

Diese Gleichungen führten zu dem auf einem Epson HX20 Kleincomputer erstellten Programm

```
  5:  CLEAR
 10:  DIM K(3), C(3), X(4)
 15:  INPUT "Hydrokonst =";K(3)
 16:  LPRINT "Hydrokonst =";K(3)
 20:  INPUT "K-1 Konst =";K(1)
 21:  LPRINT "K-1 Konst =";K(1)
 25:  INPUT "K-2 Konst =";K(2)
 26:  LPRINT "K-2 Konst =";K(2)
 30:  INPUT "AN-Konz =";C(1)
 31:  LPRINT "AN-Konz =";C(1)
 35:  INPUT "Saeure-Konz =";C(3)
 36:  LPRINT "Saeure-Konz =";C(3)
 40:  C(2)=4*C(1)+C(3)
 45:  A=C(1)/(1+K(1)*C(2)+K(2)*C(2)*C(2)+K(3)/C(3))
 50:  B=K(1)*A*C(2)
 55:  D=K(2)*A*C(2)*C(2)
 60:  E=K(3)*A/C(3)
 65:  LPRINT "Ion =";A
 70:  X(4)=A*100/(A+B+E+D)
 75:  LPRINT "%Freies Ion =";X(4)
 80:  LPRINT "Hydrol =";E
```

```
 85:  X(1)=E*100/(A+B+E+D)
 90:  LPRINT "%-Hy 1 =";X(1)
 95:  LPRINT "K-1 =";B
100:  X(2)=B*100/(A+B+E+D)
105:  LPRINT "% K-1 =";X(2)
110:  LPRINT "K-2 =";D
115:  X(3)=D*100/(A+B+E+D)
120:  LPRINT "% K-2 =";X(3)
125:  GOTO 30
130:  END
```

Auf der Grundlage dieser Überlegungen und unter Einsetzen der folgenden Konstanten entstanden die Werte der Tabelle 7 bzw. der Abbildung 27

K_1 (I=1) = 1,1 mol^{-1} 1 /111/
K_2 (I=1) = 0,5 mol^{-2} 1^2 /111/
K_3 (I=1) = 0,022 mol 1^{-1} /112/

Die anderen in der Literarur bekannten Komplexbildungs- /113,114/ oder Hydrolysekonstanten /45,51,115,116,117/ gelten für hier nicht vorliegende Ionenstärken bzw. Temperaturintervalle, oder sie sind in nicht nachvollziehbarer Weise auf die Ionenstärke I gegen Null extrapoliert.
Wie man nun aus Abbildung 27 ersieht, zeigen die Kurven (Geraden) keine Extrema, was den Verlauf der Kurve von Abbildung 26 erklären könnte. Die Berücksichtigung des dritten Komplexbildungsproduktes oder des zweiten Hydrolyseproduktes führt auch zu keinen anderen Aussagemöglichkeiten, wobei die beiden letzteren weit unter der Ein-Prozent-Schwelle liegen und somit guten Gewissens vernachlässigt werden können.

Tabelle 7

Teilchenzusammensetzung für das System

$U(NO_3)_4 - HNO_3 - H_2O$

$c \cdot 10^2$ ($mol \cdot l^{-1}$)	U^{4+} %	UOH^{3+} %	$U(NO_3)^{3+}$ %	$U(NO_3)_2^{2+}$ %
0,6759	56,7	2,5	32,9	7,9
0,9290	56,2	2,5	33,2	8,1
1,2390	55,6	2,4	33,6	8,4
1,4869	55,1	2,4	33,9	8,6
1,8586	54,3	2,4	34,3	9,0
2,1242	53,8	2,4	34,6	9,2
2,3232	53,4	2,4	34,8	9,4
2,8323	52,4	2,3	35,4	9,9
3,7171	50,8	2,2	36,3	10,7
4,9563	48,6	2,1	37,4	11,9
6,1958	46,6	2,1	38,3	13,0

$c\ (HNO_3) = 0,5\ mol \cdot l^{-1}$

$K_{Hy}(I=1) = 0,022\ mol \cdot l^{-1}$

$K_1\ (I=1) = 1,1\ mol^{-1} \cdot l$

$K_2\ (I=1) = 0,5\ mol^{-2} \cdot l^2$

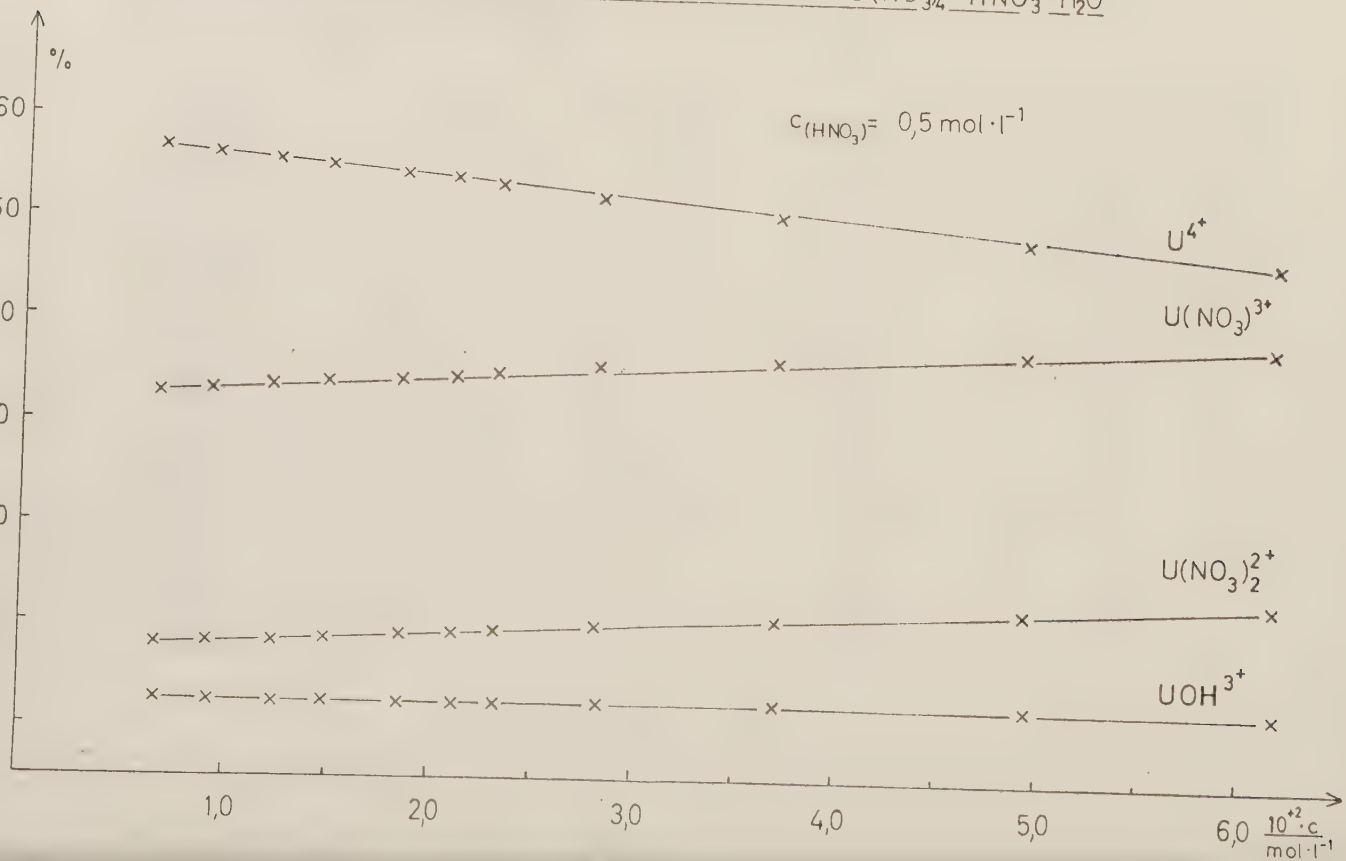


Abbildung 27

Wenn nun grundsätzlich das Vorhandensein von Komplexen und Hydrolyseprodukten die Kurvenform von Abbildung 27 beeinflußte, so sollte im System Urantetraperchlorat - Perchlorsäure - Wasser ein völlig anderer Kurvenverlauf zu erwarten sein, da das Perchloration bekanntermaßen nicht zur Komplexbildung neigt. Es wurden deshalb für vier ausgewählte Konzentrationen die dazugehörigen Diffusionskoeffizienten bestimmt (siehe Tabelle 8). Sie paßten exakt in die für das Nitratsystem ermittelte Kurve (Abb. 28). Vergleicht man die im Nitrat- bzw. Perchloratsystem ermittelten Werte, so sind die Diffusionskoeffizienten innerhalb der analytischen Ungenauigkeit identisch (siehe Tabelle 9) .

Aus dieser Tatsache ist zu schließen, daß die Teilchenzusammensetzung im salpetersauren System gleich der im perchlorsauren System ist. Bei dieser Folgerung ist zu berücksichtigen, daß bei der Ermittlung des Diffusionskoeffizienten zur entsprechenden Konzentration sowohl die Schlierenoptik als auch die Absorptionsoptik die gleichen Werte liefern. Somit ist auszuschließen, daß bei der Säurekonzentration von c(Säure) = 0,5 mol l^{-1} im gewählten Actinidkonzentrationsbereich Komplexbildung aufgetreten ist.

Diffusionskoeffizienten von $U(ClO_4)_4$

im System

$U(ClO_4)_4 - HClO_4 - H_2O$

$c(HClO_4) = 0,5\ mol \cdot l^{-1}$

	Technik der D - Bestimmung	
	Absorptionsoptik (o)	Schlierenoptik (x)
$c_{O2} \cdot 10^2$ ($mol \cdot l^{-1}$)	$D \cdot 10^6$ ($cm \cdot s^{-1}$)	$D \cdot 10^6$ ($cm \cdot s^{-1}$)
1,47	5,51	5,51
2,10	5,71	5,71
2,94	6,04	6,05
4,41	5,75	5,74

Tabelle 8

DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON $U(ClO_4)_4$ IM SYSTEM $U(ClO_4)_4 - HClO_4 - H_2O$

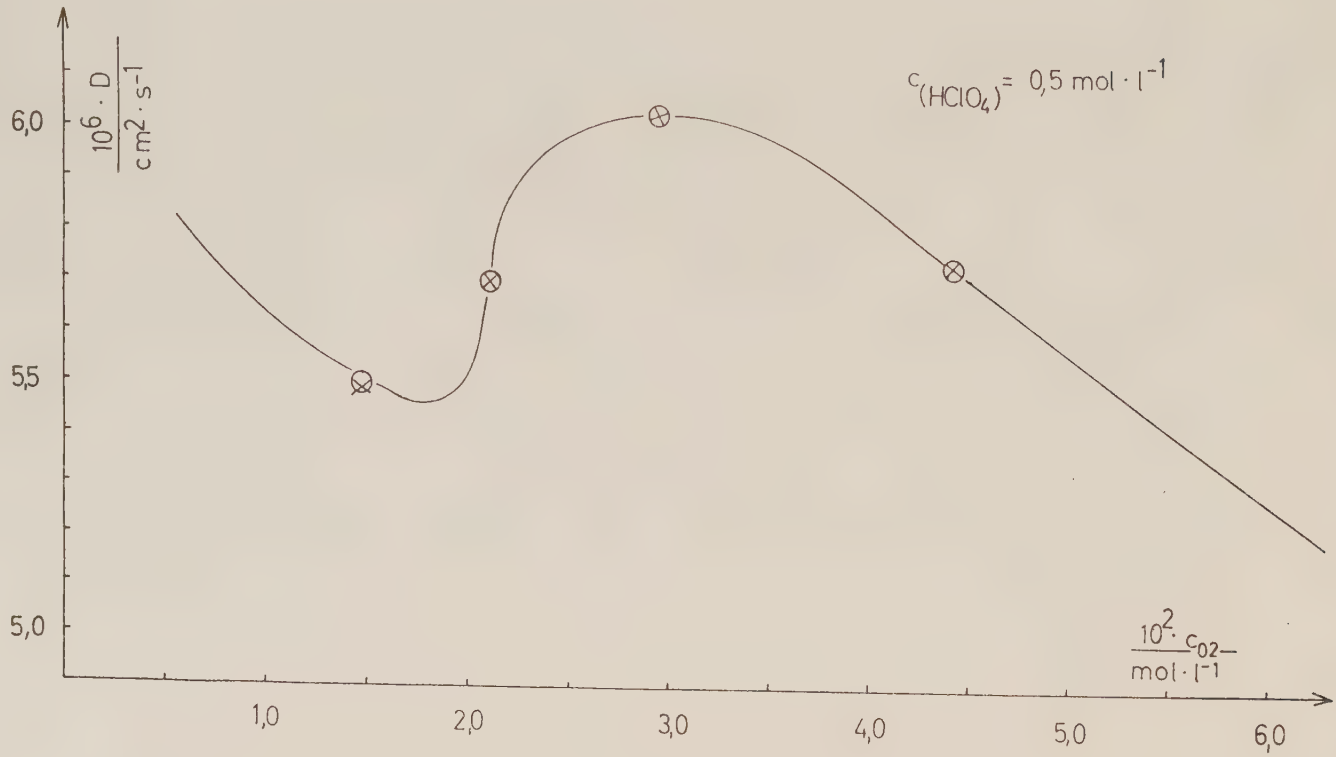


Abbildung 28

Diffusionskoeffizientenvergleich

in den Systemen

$U(NO_3)_4 - HNO_3 - H_2O$ / $U(ClO_4)_4 - HClO_4 - H_2O$

$c(Säure) = 0,5\ mol \cdot l^{-1}$

Salzkonzentration	NO_3^-		ClO_4^-	
	Absorptionsoptik	Schlierenoptik	Absorptionsoptik	Schlierenoptik
$c_{O2} \cdot 10^2$ ($mol \cdot l^{-1}$)	$D \cdot 10^6$ ($cm \cdot s^{-1}$)			
1,47	5,52	5,52	5,51	5,51
2,10	5,70	5,70	5,71	5,71
2,94	6,04	6,04	6,04	6,05
4,41	5,74	5,74	5,75	5,74

Tabelle 9

8 Fehlerbetrachtung

Der Fehler der hergestellten Stammlösungen ist durch die jeweilige analytsche Konzentrationsbestimmung gegeben. Für die Uransalzlösungen ist 1% anzusetzen, für die Bestimmung des Säuregehaltes mittels geeichter Glaselektrode 2%. Bei der Herstellung der Meßlösungen wurden ein Aliquot der Stammlösung mit einer geeichten Glaspipette entnommen und mit einer weiteren geeichten Glaspipette die Säurestärke durch Säurezugabe eingestellt. Der relative Volumenfehler der sorgsam geeichten Glasgeräte beträgt pro Pipette 0,5%. Gemäß des Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetzes ergibt sich unter vollständiger Ausschöpfung aller möglichen vier Fehlerquellen ein maximaler relativer Fehler von 2,3% für die verwendeten Meßlösungen.
Die Fehlerwerte der Zellkonstanten und der Leitwerte sind als nichtbeitragende Fehler vernachlässigbar, da sie um wenigstens eine Größenordnung unter dem Konzentrationsfehler liegen. Für die Λ^{o}-Werte ergibt sich durch die Kurvenanpassung ein Fehler von 2%.
Somit sind die Endwerte mit einem maximalen relativen Fehler von 3% behaftet.

9 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die elektrochemischen Transportdaten des Uran(IV) in wäßrigen Systemen zu ermitteln, um einen Beitrag zur Optimierung des Purexprozesses und somit zum Problemkreis der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen, also im Endeffekt zum Umweltschutz, zu leisten.
Hierzu wurde ein Verfahren für die quantitative Herstellung von Uran-(IV)-Lösungen in salpetersaurem und perchlorsaurem Medium entwickelt.
Nach entsprechender Konzentrationseinstellung der hergestellten Lösungen sind die Konzentrationsabhängigkeiten der Leitfähigkeiten des Uran(IV) bestimmt worden. Mittels einer Leitfähigkeitstheorie fand die Umrechnung der Meßergebnisse auf das Standardsystem "Wasser" statt, was den Vergleich mit Leitfähigkeitsdaten anderer Ionen möglich macht.
Aus den errechneten Leitfähigkeiten bei der Ionenstärke I gegen Null ergaben sich die entsprechenden Werte für die Ionenbeweglichkeit und die Überführungszahl.
Die spezifische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von prozeßrelevanten Salz-Säure-Verhältnissen ist gemessen worden.
Weiterhin wurde der konzentrationsabhängige Verlauf des Diffusionskoeffizienten von Uran(IV) in salpeter- und perchlorsaurer Lösung bestimmt.
Mit der Anschaffung und erfolgreichen Inbetriebnahme eines Spektralphotometers wurde dem Arbeitskreis erstmalig die Methode der Absorptionsspektroskopie für die Actiniden eröffnet und nach Umbau nach strahlenschutzrechtlichen Gesichtspunkten die Anwendung im Actinidenbereich ermöglicht.

Als einziges Herstellungverfahren für die zu verwendenden Uran-(IV)-Lösungen konnte nur die Elektroreduktion die gesteckten Ziele erfüllen. Sie entwickelte unter den hier ermittelten Bedingungen kein Nitrit, es bedurfte keines Stabilisierungsmittels, und die Reduktion von Uran(VI) zu Uran(IV) geschah hundertprozentig. In der auf 298K thermostatisierten Elektrolysezelle wurde als Anode ein Platinblech und als Kathode ein Platinnetz verwendet. Die beiden Elektrolytkompartments mußten durch eine Glasfritte getrennt sein. Die Lösung bestand aus einer Säure der Konzentration c(Säure) = 0,5 mol l^{-1} und einem Uranylsalz,mit c(Salz) = 0,1 mol l^{-1}. Als Rahmenbedingungen waren während der Elektroreduktion der Lichtausschluß und eine Argon-Inertgasatmosphäre zu gewährleisten. Durch fünfzigstündiges Vorgeben einer konstanten Systemspannung von 15,04V blieben auch die Strom-Spannungs-Zellwerte von 12,50mA und 2,23V invariant. Nach weiteren fünfundzwanzig Stunden bei einer Spannungsvorgabe von 5,01V und einem Zellwertpaar von 2,86mA und 1,98V war die Reduktion zu Uran(IV) quantitativ erfolgt. Die so hergestellten Lösungen mußten dann alsbald ihrer jeweiligen Untersuchung zugeführt werden, da Uran(IV) langsam zu Uran(VI) oxidiert. Mittels der Absorptionsspektroskopie ist bewiesen worden, daß die zeitabhängige Zersetzung der hergestellten Uran-(IV)-Lösungen direkt, ohne Zwischenstufe zu Uran(VI) erfolgte. Unter direkter Lichteinwirkung war die Oxidationsgeschwindigkeit innerhalb der ersten 300 Minuten als lineare Funktion anzusehen und betrug 1,54 10^{-5} mol l^{-1} min^{-1} bezüglich Uran(IV). Danach fand eine dramatische Erhöhung der Zersetzungsgeschwindigkeit statt,

die nicht mehr einfach quantifizierbar war. Nach insgesamt 700 Minuten war die vollständige Oxidation des Uran(IV) zu Uran(VI) abgeschlossen. Wenn jedoch die vorher erwähnten Rahmenbedingungen konsequent eingehalten wurden, war die Stabilität der vierwertigen Uranverbindungen für etwa drei Stunden gewährleistet. Ein weiteres Ergebnis der Absorptionsspektren war die Schlußfolgerung, daß im hier gewählten Konzentrationsbereich keine Komplexbildung im Nitratsystem stattfand, da die Identität der Banden im salpetersauren und perchlorsauren Uran-(IV)-System voll gegeben war und somit die gleiche Ionenspecies vorliegen mußte. Da alle Peaks der reinen Uran-(IV)-Verbindungen der gleichen zeitlichen relativen Änderung gehorchten, konnte in beiden Systemen nur eine Ionenart vorliegen, was auch das Vorhandensein eines isosbestischen Punktes erklärte. In Übereinstimmung mit der Literatur kam ich zu dem Ergebnis, daß es sich nur um ein $U^{4+}(aq)$ handeln kann.

Aus den in dieser Arbeit durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen wurden mit Hilfe der Mischungsregel die Äquivalentleitfähigkeiten der beiden Uran-(IV)-Systeme errechnet. Die Extrapolation auf die Ionenstärke I→0 ergibt im Standardsystem "Wasser" bei 298,15K für die Grenzleitfähigkeiten folgende Werte:

$$\Lambda^{o}(1/4\ U(NO_3)_4) = (\ 140 \pm 3\ )\ cm^2\ \Omega^{-1}\ mol^{-1}$$

$$\Lambda^{o}(1/4\ U(ClO_4)_4) = (\ 135 \pm 3\ )\ cm^2\ \Omega^{-1}\ mol^{-1}$$

Unter Anwendung des Satzes von Kohlrausch und der Verwendung der aus der Literatur bekannten Grenzwerte der Ionenleitfähigkeit für das Nitrat- bzw. Perchloration erhält man für die Einzelionenleitfähigkeit des Uran(IV)

$$\lambda^{o}_{(1/4\ U^{4+})} = (\ 68 \pm 3\ )\ cm^2\ \Omega^{-1}\ mol^{-1} \quad \text{im Nitratsystem}$$

$$\lambda^{o}_{(1/4\ U^{4+})} = (\ 68 \pm 3\ )\ cm^2\ \Omega^{-1}\ mol^{-1} \quad \text{im Perchloratsystem}$$

Die Identität dieser beiden Werte hat experimentell gezeigt, daß die Einzelionenleitfähigkeit des Uran(IV) unabhängig vom wäßrigen Lösungsmittel ist und daß in beiden Lösungen die gleiche Ionenzusammensetzung vorliegt.
Für die Ionenbeweglichkeit und die Grenzüberführungszahl ergeben sich

$$u^{o}_{(1/4\ U^{4+})} = (\ 7{,}1\ \pm 0{,}3\ )\ 10^{-4}\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$$

und

$$t^{o}_{(1/4\ U^{4+})} = (\ 0{,}49 \pm 0{,}02\ )$$

Diese hier ermittelten Transportdaten zeigen eine hervorragende Übereinstimmung mit den in unserem Arbeitskreis ermittelten analogen Thoriumwerten /97/. Sie fügen sich nahtlos in die Systematik der Ergebnisse andererActiniden ein /78,118,119/.
Die Messung der spezifischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von prozeßrelevanten Salz-Säure-Verhältnissen führte zu folgenden Ergebnissen:
1)In reiner Urantetranitratlösung ist die Leitfähigkeit oberhalb einer Salpetersäurekonzentration von 3 mol l^{-1} nur noch von der Säure bestimmt.

2)Bei Zugabe von Urantetranitrat zur Lösung verringert sich die Leitfähigkeit gegenüber der der reinen Säure.

3)Bei konstantem Uran-(IV)- zu Uran-(VI)-Verhältnis von 1 zu 4 steigt die Leitfähigkeit mit steigender Säurekonzentration an.

4)Bei konstanter Säurekonzentration in einer Mischung variierenden Uran-(IV)- und Uran-(VI)-Gehaltes nimmt die Leitfähigkeit bei Steigerung des Uran-(IV)-Anteiles und entsprechender Verringerung des Uran-(VI)-Anteiles ab.

Eine eingehende theoretische Auswertung des Leitfähigkeitsverhaltens in den stark sauren, prozeßrelevanten Uranlösungen kann nicht durchgeführt werden, weil die derzeit existierenden Theorien bei den vorliegenden Konzentrationsbereichen nicht gültig sind und somit versagen.

Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten des Uran(IV) fand mit Hilfe der analytischen Ultrazentrifuge statt. Für jede Diffusionskoeffizientenbestimmung einer eingestellten Konzentration wurde sowohl das schlierenoptische als auch parallel dazu das absorptionsoptische Verfahren eingesetzt.

Die Schlierenmethode als refraktometrisches Verfahren erfaßt pauschal die Konzentrationsveränderungen der Uran- und Säurekomponente. Der daraus ermittelte Wert des scheinbaren Diffusionskoeffizienten stimmte mit dem des durch die Absorptionsoptik bestimmten Hauptdiffusionskoeffizienten überein. Die Absorptionsoptik mit dem photoelektrischen Scanner registriert ja nur das Konzentrationsprofil der Urankomponente, wenn die Diffusionsmessungen bei einer charakteristischen Uran-(IV)-Wellenlänge durchgeführt worden sind. Die Identität der durch die beiden unabhängigen Ver-

fahren erhaltenen Werte zeigt,daß wirklich nur eine Ionenart des Urans in den hier verwendeten Lösungen vorlag. Der ermittelte Konzentrationsverlauf der Diffusionskoeffizienten kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht durch einfache modellmäßige Vorstellungen erklärt werden.
Daß keine Komplexbildung in den Lösungen des Urantetranitrates aufgetreten war, bewiesen die Messungen im Urantetraperchloratsystem. Das Perchloration zeigt bekanntlich keine Komplexbildungstendenz in Lösung. Die Gleichheit der bei analogen Konzentrationen im Nitrat- und Perchloratmedium bestimmten Diffusionskoeffizienten führt somit zu dem Schluß, daß die Teilchenzusammensetzung im salpetersauren System gleich der im perchlorsauren System ist.
Anzumerken ist noch, daß die Ermittlung des Diffusionskoeffizienten im perchlorsauren System selbstverständlich auch mit der Schlierenoptik und der Absorptionsoptik durchgeführt worden ist.
Mit der Kenntnis der in dieser Arbeit ermittelten elektrochemischen Daten lassen sich die Transportvorgänge in den Elektrolytlösungen genauer beschreiben, was eine Voraussetzung für die Optimierung der elektrochemischen Verfahren im Purex-Prozeß darstellt.

Literaturverzeichnis

1) Statistisches Bundesamt;
Statistisches Jahrbuch 1982

2) Hecker,G.;
Informationszentrale der Elektrizitätswirtschaft,
IZE 1983

3) Rydberg,J;
J. Inorg. Nucl. Chem. 5 (1957) 79

4) McKay,H.A.C.; Streeton,R.J.W.; Wain,A.G.;
AERE - R - 4381

5) Schlea,C.S.; Caverly,M.R.;
DP - 808

6) Slade,A.L.;
DP - 554

7) Seidel,A.;
Chem. Ztg 99 (1975) 370

8) Seidel,A.;
Chem. Ztg 101 (1977) 248

9) Bernard,S.R.;
Health Physics 1 (1958) 288

10) Bundesgesetzblatt; Strahlenschutzverordnung
(Okt. 1976, rev Jan. 1977)

11) Voegtlin,C.; Hodge,H.C.;
Pharmacology and Toxicology of Uranium Compounds,
McGraw - Hill, New York, (1953) 1221

12) ICRP Publication 10 (1978)

13) Sorbe,G.;
Gefährliche Arbeitsstoffe in Labor und Betrieb,
Umschau Verlag, Frankfurt am Main (1974)

14) Bundesgesetzblatt; Verordnung über gefährliche
Arbeitsstoffe (1.1.1972)

15) Schwarzer,W.G.;
Diplomarbeit, FU-Berlin (1980)

16) Latimer,W.M.;
Oxidation Potentials, Second Edition

17) Streeton,R.J.W.; Jenkins,E.N.;
AERE - R - 3938

18) Edwall,B.;
Symposium on aqueous reprocessing chemistry for irradiated fuels, Bruxelles (1963)

19) Palei,P.N.;
Analytical Chemistry of Uranium, Ann Arbor - Humphrey Science Publishers, London (1970)

20) Keil,R.;
Z. Anal. Chem. 283 (1977) 357

21) Bingel,W.A.;
Theory of Molecular Spectra, John Wiley & Sons Ltd, Verlag Chemie (1969)

22) Barrow,G.M.;
Molecular Spectroscopy, McGraw - Hill Kogakusha Ltd (1962)

23) Beer,A.;
Pogg. Ann. Ph. 86 (1852) 78

24) Lange,B.;
Z. ph. Ch. A 159 (1932) 288

25) Hardy,A.C.; Young,F.M.;
J. Opt. Soc. Am. 39 (1949) 265

26) Kettle,S.E.A.;
Koordinationsverbindungen, Verlag Chemie (1972)

27) Johnston,D.; Satten,R.; Wong,E.;
J. Chem. Phys. 44 (1966) 687

28) Jørgensen,C.K.;
Mol. Phys. 2 (1959) 96

29) Dieke,G.H.; in Crosswhite,H.;
Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals (1968)

30) Wybourne,B.G.;
Spectroscopic Properties of Rare Earths (1965)

31) Kassman,A.J.;
J. Chem. Phys. 53 (1970) 4118

32) Kanellakopulos,B.;
Private Mitteilung (1984), aus "Crystal field spectra of the cubic octa-thiocyanato complexes, $(Et_4N)_4An(NCS)_8$, and of the tetra-chlorides, $AnCl_4$, of Uranium and Neptunium" (im Druck)

33) Crosswhite,H.M.;
Colleq. Intern. Centre Natl. Rech. Sci. (Paris) No. 255 (1979) 65

34) Judd,B.R.;
J. Chem. Phys. 66 (1977) 3163

35) Judd,B.R.;
Proc. 2nd Intern. Conf. Electron. Struct. Actinides, Wroclaw (1973) 93

36) Judd,B.R.;
J. Lumin. 18/19 (1979) 604

37) Newman,D.J.;
J. Phys. Chem. 10 (1977) 4753

38) Schmieder,H.; Kuhn,E.; Ochsenfeld,W.;
KfK 1306 (1970)

39) Ermolaev,N.P.; Krot,N.N.;
Radiokhimiya 4 No 6 (1962) 678

40) McKay,H.A.C.; Woodhead,J.L.;
J. Chem. Soc. (London) (1964) 717

41) Rykov,A.G.; Blokhin,N.B.;
Radiokhimiya 15 No 3 (1973) 341

42) Rykov,A.G.; Andreichuk,N.N.;
Radiokhimiya 15 No 3 (1973) 347

43) Rykov,A.G.; Vasil'ev,V.Ya;
Radiokhimiya 12 No 5 (1970) 717

44) Vasil'ev,V.Ya.; Andreichuk,N.N.;
Radiokhimiya 16 No 5 (1974) 592

45) Kraus,K.A.; Nelson,F.;
J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 3901

46) Fred,M.; Rodden,C.J.;
Natl. Nucl. Energy Ser. Div. VIII 1 (1951) 537
47) Howland,J.J.;
TID - 5290 - Bk.2 (1958) 680
48) Satô,A.; Suzuki,S.;
Bull. Chem. Soc. Japan 41 (1968) 2650
49) Cohen,D.; Carnall,W.T.;
J. Chem. Phys. 64 (1960) 1933
50) Folcher,G.; et al.;
J. Chim. Phys. 75 (1978) 875
51) Betts,R.H.;
Canad. J. Chem. 33 (1955) 1775
52) Baran,V.; Tympl,M.;
Collection Czech. Chem. Commun. 34 (1969) 756
53) Masters,B.J.; Schwartz,L.L.;
J. Am. Chem. Soc. 83 (1961) 2620
54) Betts,H.;
Can. J. Res. 26 (1948) 702
55) Baechmann,K.; Lieser,K.H.;
Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 69 (1965) 522
56) Grinberg,A.A.; Bykhovskii,D.N.;
Radiokhimiya 4 (1962) 234
57) Halpern,J.; Smith,J.G.;
Can. J. Chem. 34 (1956) 1419
58) Gordon,G.; Taube,H.;
Inorg. Chem. 1(1962) 69
59) Debye,P.; Hückel,E.;
Phys. Z. 24 (1923) 125
60) Onsager,L.;
Phys. Z. 27 (1926) 388
61) Onsager,L.;
Phys. Z. 28 (1928) 277
62) Robinson,R.A.; Stokes,R.H.;
Electrolyte Solutions, Butterworth, London
(1959, rev 1970) 140

63) Fuoss,R.M.; Onsager,L.;
J. Phys. Chem. 61 (1957) 668
64) Berns,D.S.; Fuoss,R.M.;
J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 5585
65) Justice,J.-C.;
Thèse de Doctorat d'Etat Science Physique, No. d'enregistrement au C.N.R.S.A.O. 1558 (1967)
66) Pitts,E.; Tabor,B.E.; Daly,J.;
Trans. Faraday Soc. 65 (1969) 849
67) Fernandez-Prini,R.; Prue,J.E.;
Z. Phys. Chem. 228 (1965) 373
68) Fuoss,R.M.; Hsia,K.L.;
Proc. nat. Acad. Sci., USA, 57 (1967) 1550
69) Barthel,J.; Justice,J.-C.; Wachter,R.;
Z. Phys. Chem. NF 84 (1973) 100
70) Renard,E.; Justice,J.-C.;
J. Solution Chem. 3 (1974) 633
71) Barthel,J.;
Ionen in nichtwässrigen Lösungen, Fortschritte der physikalischen Chemie Bd. 10, Steinkopff - Verlag, Darmstadt (1976)
72) Onsager,L.; Fuoss,R.M.;
J. Phys. Chem. 36 (1932) 2689
73) Onsager,L.;
Ann. N.Y. Acad. Sci. 46 (1945) 263
74) Onsager,L.; Kim,S.K.;
J. Phys. Chem. 61 (1957) 215
75) Van Rysselberghe,P.;
J. Am. Chem. Soc. 55 (1933) 990
76) Mac Innes,D.A.;
J. Am. Chem. Soc. 47 (1925) 1922
77) Marx,G.; Bischoff,H.;
8th Radiochem. Conference, Marianske Lazne, CSSR (1975)

78) Bischoff,H.;
Dissertation, FU-Berlin (1978)
79) Quint,J.; Viallard,A.;
J. Chim. Phys. 69 (1972) 1095
80) Quint,J.; Viallard,A.;
J. Chim. Phys. 69 (1972) 1100
81) Quint,J.; Viallard,A.;
J. Chim. Phys. 72 (1975) 355
82) Onsager,L.; Kim,S.;
J. Phys. Chem. 61 (1957) 215
83) Lee,W.H.; Wheaton,R.J.;
J. Chim. Phys. 74 (1977) 689
84) Lee,W.H.; Wheaton,R.J.;
J. C. S. Faraday II 74 (1978) 743
85) Lee,W.H.; Wheaton,R.J.;
J. C. S. Faraday II 74 (1978) 1456
86) Gurney,R.W.;
Ionic Processes in Solution, Dover, N.Y. (1953)
87) Wheaton,R.J.;
Ph. D. Thesis (University of Surrey, 1978)
88) Kortüm,G.;
Lehrbuch der Elektrochemie (1972) 16
89) Jones,G.; Bradshaw,B.C.;
J. Am. Chem. Soc. 55 (1933) 1780
90) Lind,J.E.;
J. Am. Chem. Soc. 81 (1959) 1557
91) Justice,J.-C.;
J. Chim. Phys. 65 (1968) 353
92) Rösel,B.;
Diplomarbeit, FU-Berlin (1979)
93) Spiro,M.;
J. Chem. Educ. 33 (1956) 464
94) Marx,G.;
Habilitationsschrift, FU-Berlin (1969)

95) Wayne Kerr Limited
TP 202/2 (1982) , West Sussex, England
96) Haase,R.; Sauermann,P.F.; Duecker,K.H.;
Z. Phys. Chem. NF 46 (1965) 129
97) Bestanpouri,A.;
Dissertation, FU-Berlin (1978)
98) Haase,R.;
Transportvorgänge, Darmstadt (1973)
99) Haase,R.;
Thermodynamik der irreversiblen Prozesse,
Darmstadt (1963)
100) Albright,J.G.; Sherrill,B.;
J. Solution Chem. 8 (1979) 201
101) de Groot,S.R.;
Thermodynamik irreversibler Prozesse,
Mannheim (1960)
102) Crank,J.;
The Mathematics of Diffusion, London(1956)
103) Jost,W.; Hauffe,K.;
Diffusion, Methoden der Messung und Auswertung,
Darmstadt (1972)
104) Fujita,H.;
Foundations of Ultracentrifugal Analysis,
New York 1975
105) Plewinsky,B.;
Bechman Report 1 (1979) 13
106) Rösel,B.;
Private Mitteilung, Berlin (1983)
107) Feldner,K.-H.;
Private Mitteilung, Berlin (1983)
108) Binder,C.;
Private Mitteilung, Berlin (1984)
109) Miller,D.G.;
J. Phys. Chem. 70 (1966) 2639

110) Haase,R.;
Z. Naturforsch. 31a (1976) 1025
111) McKay,H.A.C.; Woodhead,J.L.;
J. Chem. Soc. (1964) 717
112) Baes,C.F.; Mesmer,R.E.;
The Hydrolysis of Cations, John Wiley & Sons,
New York (1976)
113) Ermolaev,N.P.; Krot,N.N.;
Radiokhimiya 4 (1962) 678
114) Lahr,H.; Knoch,W.;
Radiochimica Acta 13 (1970) 1
115) Allard,B.; et al.;
J. Inorg. Nucl. Chem. 42 (1980) 1016
116) Yatsimirskii,K.B.; Vasil'ev,V.P.;
Instability constants of complex compounds (1960)
117) Phillips,S.L.;
LBL - 14313 (1982)
118) Nitsche,H.;
Dissertation, FU-Berlin (1980)
119) Arndt,F.;
Dissertation, FU-Berlin (1984)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Forschungsgruppe Radiochemie des Institutes für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Marx gilt mein besonderer Dank für die interessante Themenstellung und für die Betreuung der Arbeit sowie seine ständige Bereitschaft zu Diskussionen beim Auftreten von Schwierigkeiten.

Herrn Priv.-Doz. Dr. W.-D. Hunnius danke ich für seine große Unterstützung in spektroskopischen Fragen und für die zeitweilige Benutzungsmöglichkeit des Beckmanspektrometers.

Herrn Dr. H. Bischoff möchte ich für die Überlassung der Rechenprogramme danken.

Herrn D. Leopold danke ich für seine Hilfestellung bei den Messungen mit der analytischen Ultrazentrifuge.

Dem BMFT danke ich für die finanzielle Förderung der Forschungsarbeit auf apparativem Sektor.

LEBENSLAUF

Wolfgang Günter Schwarzer

25.01.1955	geboren in Berlin als Sohn des Technischen Fernmeldeamtsrates (Dipl.-Ing.) Günter Schwarzer und der Rechtsanwaltssekretärin Dora Schwarzer geb. Hartwig
1961 - 1967	Besuch der 8.Grundschule in Berlin-Lankwitz
1967 - 1973	Besuch des Tannenberg-Gymnasiums in Berlin-Lichterfelde
10.12.1973	Abitur
Sommer-semster 1974	Beginn des Studiums der Chemie an der Freien Universität Berlin
20.08.1976	Vordiplom
15.12.1978	Mündliche Hauptdiplomprüfung in allen drei Teilen mit "sehr gut" bestanden
02.01.1979	Eintritt in die Forschungsgruppe Radiochemie unter Leitung von Prof. Dr.-Ing. G. Marx am Anorganischen und Analytischen Institut des Fachbereiches Chemie der Freien Universität Berlin zur Anfertigung einer Diplomarbeit
06.04.1979	Einstellung an der FUB, IAAC als studentischer Tutor
11.02.1980	Beendigung der Diplomarbeit Verbleib in der Forschungsgruppe Radiochemie zur Anfertigung einer Dissertation
01.04.1980	Einstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter mit 2/3 der regelmäßigen Arbeitszeit
01.04.1982	Umsetzung auf die Stelle eines vollbeschäftigten wissenschaftlichen Mitarbeiters
19.12.1983	Wahl zum Vertreter der wissenschaftlichen Mitarbeiter im Direktorium des IAAC

Papyrus-Druck GmbH Berlin ☎ 3416451
Dissertationen